

R A D E X

R U N D S C H A U

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 1/2

RADENTHEIN, IM JUNI 1947



IM MAGNESITBRUCH...

Der chemische u. mineralogische
Aufbau der feuerfesten
Magnesitmassen

Von K. Konopicky und F. Troyer
Radenthein

Das basische Hängegewölbe

Von L. Hütter
Radenthein

Die Kühlung des
basisch zugestellten
Siemens-Martin-Ofens

Von F. Bartu
Maerz-Ofenbau
G. m. b. H., Miltstatt

Neuartige Auskleidung von
Dreh- und Trommelöfen

Von R. Maurer
Radenthein



Der technische Fortschritt ist immer das Ergebnis der Wechselwirkung zwischen den Forderungen des Verbrauchers und den Möglichkeiten der Erzeugung. So ist die Frage des Verhaltens der feuerfesten Baustoffe im Betrieb, deren zweckmäßigste und wirtschaftlichste Anwendung für die Weiterentwicklung von entscheidender Bedeutung. Wir waren daher von jeher bestrebt, den Gedankenaustausch mit dem Verbraucher zu pflegen.

Diese Erkenntnis führte uns naturgemäß auch zum Ofenbau. Die Forschung auf dem Gebiete des Ofenbaues und die Auswertung unserer jahrzehntelangen Erfahrungen für die Konstruktion moderner Hochleistungsöfen ist ein wesentlicher Teil des Aufgabenkreises unseres Unternehmens.

Die vorliegende Zeitschrift soll der technischen und wissenschaftlichen Diskussion zwischen Verbraucher und Hersteller dienen. Wir laden Sie ein, Ihre Meinungen und Auffassungen über die uns gemeinsam interessierenden Fragen im Rahmen der „Radex-Rundschau“ zu besprechen.

ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHE

MAGNESIT

AKTIENGESELLSCHAFT

RADENTHEIN / KÄRNTEN

Der chemische und mineralogische Aufbau der feuerfesten Magnesitmassen

Von K. Konopicky und F. Trojer, Radenthein

(Phasengleichgewichte magnesitischer feuerfester Massen. Chemische und mineralogische Eigenschaften der auftretenden Verbindungen. Beobachtete Phasengleichgewichte und Mikroaufnahmen)

Die Haltbarkeit der feuerfesten, insbesondere der basischen feuerfesten Massen und Steine wird durch ihr Verhalten bei der Betriebstemperatur, den auftretenden Temperaturschwankungen und der Ofenatmosphäre sowie gegenüber der angreifenden Schlacke und dem Metallbad bestimmt. Das Verhalten im einzelnen Falle hängt ab von den Eigenschaften der Mineralkomponenten, ihrer Oberfläche usw. Die chemische Analyse des basischen feuerfesten Steines sagt nur sehr wenig aus, da sie Änderungen durch die Einwirkung der Betriebstemperatur überhaupt nicht wiedergeben kann, andererseits Veränderungen durch Schlackenangriff, Schlackentränkung usw., durch die Schwierigkeit, genau definierte Zonen zur Untersuchung zu bringen, nur sehr schwierig und ungenau zu erfassen sind. Ja, es sind nicht einmal alle Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem mineralogischen Aufbau von Magnesiamassen genügend bekannt.

Es wurde schon mehrfach versucht, Magnesitsteine und andere basische feuerfeste Steine durch chemische, phasentheoretische und mineralogische Untersuchungen näher zu kennzeichnen. In diesem Zusammenhang seien die bisher ausführlichsten Arbeiten von K. Konopicky (1) (11) und B. Tavasci (2) angeführt.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die bisher in der Literatur verstreuten Ergebnisse zu sammeln, zu ordnen, stellenweise zu ergänzen und an Hand der bekannten Phasengleichgewichte zu vergleichen. Ferner sollen die einzelnen Mineralien, die in Magnesiamassen auftreten können, chemisch und mineralogisch, insbesondere an Mikroaufnahmen, beschrieben werden, um bei der Besprechung von Ergebnissen in Zukunft immer wieder auf diese Grundlagen zurückgreifen zu können.

Die Magnesitsteine, beziehungsweise die feuerfesten magnesiahaltigen Massen enthalten neben dem Hauptbestandteil MgO noch wechselnde Mengen an Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO und SiO_2 . Wenn auch die Steine, beziehungsweise Massen, bedingt durch die Art ihrer Herstellung, keine gleichmäßige Verteilung der akzessorischen chemischen Bestandteile aufweisen, so ist es doch vorteilhaft, sich ein Bild über die möglichen Phasengleichgewichte zu machen: Die hohen Verwendungstemperaturen und die langen Verweilzeiten bei diesen Temperaturen ergeben ein vollständiges oder doch sehr weitgehendes Gleich-

gewicht an der beanspruchten Feuerseite der Steine. Ferner ist bei mineralogischen Untersuchungen selbst bei stärkerer Inhomogenität in der Magnesiamasse, bei der der Untersuchung zugänglichen Stelle ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen aneinander angrenzenden Verbindungen zu erwarten.

Über das 5-Stoff-System $MgO - CaO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ liegen keine vollständigen Untersuchungen vor. Auch wäre eine anschauliche Darstellung desselben nicht möglich. Al_2O_3 ist aber im allgemeinen nur in sehr geringen Mengen vorhanden und kann mit dem Fe_2O_3 zusammengezogen werden, denn — wie später gezeigt werden wird — das Al_2O_3 verhält sich bei den in Magnesitsteinen üblichen Al_2O_3/Fe_2O_3 -Verhältnis von unter 1 gegenüber Fe_2O_3 isomorph. Die Betrachtungen können also an Hand des Systems $MgO - CaO - R_2O_3 - SiO_2$ ($R_2O_3 = Fe_2O_3 + Al_2O_3$) vorgenommen werden.

FeO ist in Magnesitsteinen in der Regel nicht enthalten, doch müssen merkliche Mengen des Fe_2O_3 während des Sinter- und Steinbrandes dissoziiert sein, wie dies Fisk-McCaughy (3) in ihren Gleichgewichtsuntersuchungen im System $MgO - Fe_2O_3 - MgO . Al_2O_3$ darlegen. Es ist daher im Falle, daß zu rasche Abkühlung dem FeO nicht mehr Zeit gab, sich mit dem Sauerstoff der meist oxydierenden Ofenatmosphäre zu Fe_2O_3 umzusetzen oder gar die Brennbedingungen reduzierend waren, bei der Betrachtung der Mineralparagenesen das FeO mit einzubeziehen. Bei den weiteren Ausführungen werden für die Oxydkomponenten die, insbesondere in der Zementindustrie üblichen, abgekürzten Symbole verwendet. So sind $S = SiO_2$, $F = Fe_2O_3$, $f = FeO$, $A = Al_2O_3$, $C = CaO$, $M = MgO$ und zum Beispiel $M_2S = 2 MgO . SiO_2$.

Das System $CaO - MgO - SiO_2$

Wenden wir uns nun der wichtigsten Seite des Vierstoff-Tetraeders, dem System $CaO - MgO - SiO_2$ zu. Es ist in der Abb. 1 wiedergegeben und wurde von J. B. Ferguson und H. E. Merwin erarbeitet und von J. W. Greig (4) zu dieser Form ergänzt. Von den vielen Verbindungen sind aber neben freiem MgO (Periklas) während der Ausscheidung und anschließend im festen Zustande nur die folgenden Mineralbestandteile beständig: Forsterit = $2 MgO . SiO_2 = M_2S$, Monticellit = $CaO . MgO . SiO_2 = CMS$, Dikalziumsilikat = $2 CaO . SiO_2 = C_2S$ und CaO ohne besonderen Mineralnamen, also jene Minerale, deren Kristallisationsfelder an das von Periklas grenzen.

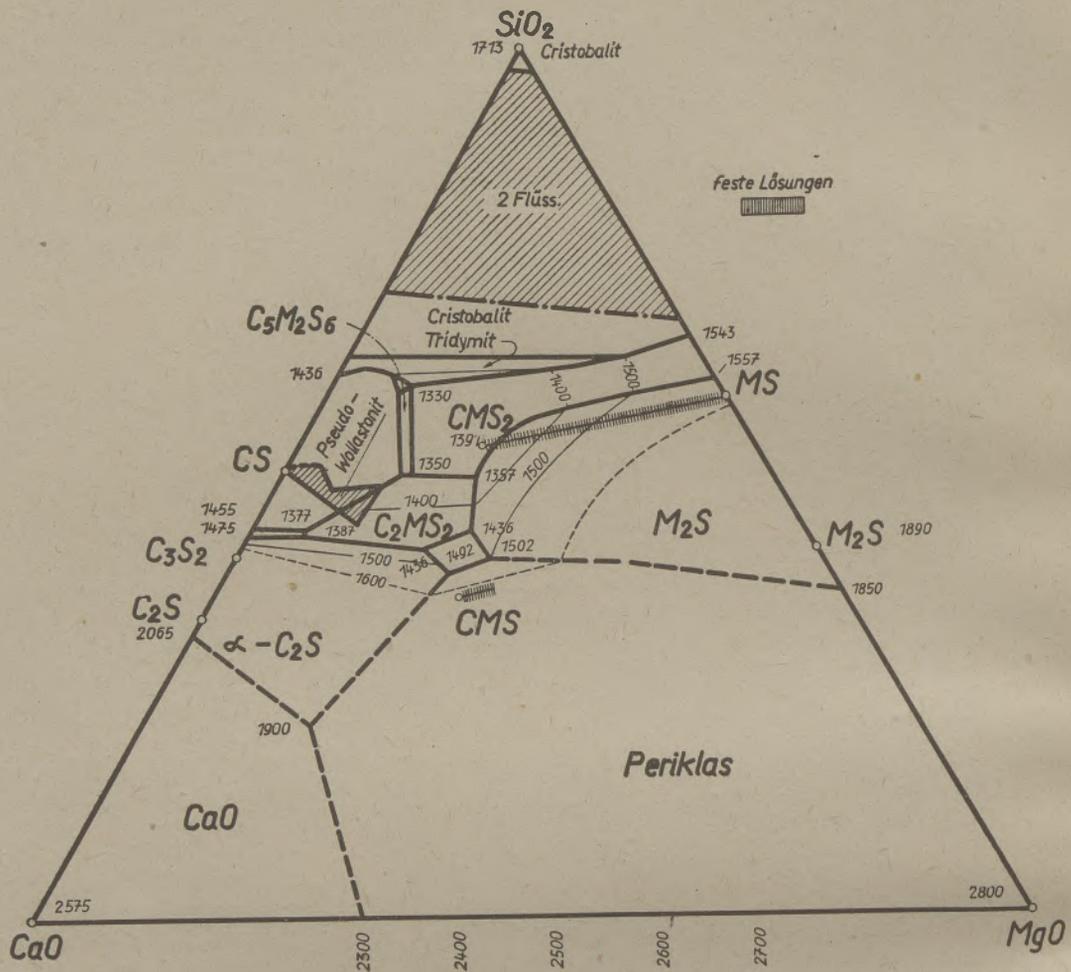


Abb. 1 Das System $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$
(nach Ferguson und Merwin, ergänzt nach Greig (4))

Es gibt daher bei Raumtemperatur in Gegenwart von freiem MgO nur eine begrenzte Anzahl von Phasengleichgewichten, die in der Abb. 2 enthalten sind. In die Abb. 2 sind noch zwei weitere Verbindungen aufgenommen, und zwar einmal das Mineral Merwinit = $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{MS}_2$, das ein — vielleicht nur kleines — Ausscheidungsfeld zwischen Dikalziumsilikat und Monticellit besitzen muß, denn es ist nach unseren Untersuchungen nicht selten in eutektischen Gemengen mit CMS oder C_2S vergesellschaftet. Ferner mußte noch das Trikalziumsilikat = $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$ aufgenommen werden, dessen Kristallisation zwar in diesem System wegen der in der CaO -Ecke über 1900° liegenden Liquidusflächen nicht möglich ist, das sich aber in festem Zustand wenigstens intermediär bilden könnte. Die angeführten Mineralbestandteile können sich nur zu ganz bestimmten Mineralgesellschaften vereinigen. Diese sind nach (Abb. 2):

1. $\text{MgO} + \text{M}_2\text{S} + \text{CMS}$
2. $\text{MgO} + \text{CMS} + \text{C}_3\text{MS}_2$
3. $\text{MgO} + \text{C}_3\text{MS}_2 + \text{C}_2\text{S}$
4. $\text{MgO} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$
5. $\text{MgO} + \text{C}_3\text{S} + \text{CaO}$

wobei im Grenzfall die Mineralparagenesen aus zwei Komponenten bestehen können [zum Beispiel $\text{M}_2\text{S} + \text{MgO}$ usw., Näheres siehe bei H. z. Strassen (5)]. Die Konode $\text{C}_3\text{S} - \text{MgO}$ ist strichliert, da das C_3S nur einen engen Existenzbereich zwischen 1900 bis 1250°C hat, so daß aus den Mineralparagenesen 4 und 5 bei langsamer Abkühlung die folgende Mineralgesellschaft wird: $\text{CaO} + \text{C}_3\text{S} + \text{MgO}$. Bei Raumtemperatur erhalten gebliebene Mineralparagenesen nach 4 und 5 sind daher metastabil.

Die anderen Seiten des Vierstoff-Tetraeders, nämlich $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{R}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ und $\text{MgO} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sind hauptsächlich nur in den Phasengleichgewichten bekannt, wie sie sich bei chemisch mineralogischen Untersuchungen von Zementen, Magnesitsteinen und synthetischen Proben ergaben.

Das System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Die wechselseitigen Beziehungen zwischen $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ nach H. E. Schwiete und H. z. Strassen (6) gibt die Abb. 3 wieder. Neben freiem MgO

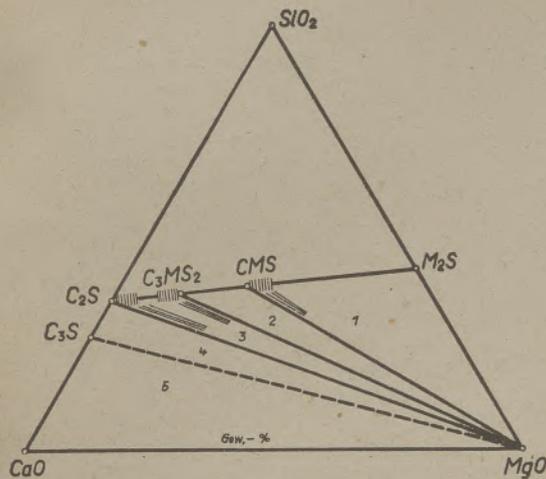


Abb. 2 Phasengleichgewichte im System CaO-MgO-SiO₂ (nach Mischkristalle)

können folgende Verbindungen bestehen: Magnesiumferrit = MgO · Fe₂O₃ = MF, Dikalziumferrit = 2CaO · Fe₂O₃ = C₂F und freies CaO. Es sind bei Raumtemperatur in Gegenwart von Periklas an dreigliedrigen Mineralparagenesen nur die folgenden möglich:

1. MgO + MF + C₂F und 2. MgO + CaO + C₂F. In den handelsüblichen Magnesitsteinen treten aber noch kleine Al₂O₃-Gehalte auf, die in der Regel jedoch nicht das Mol-Verhältnis Al₂O₃ : Fe₂O₃ = 1 überschreiten. Wird zum Beispiel das Fe₂O₃ molar zur Hälfte durch Al₂O₃ ersetzt, bildet sich statt C₂F eine neue Verbindung 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ = Brownmillerit = C₄AF. Dieser Brownmillerit bildet mit C₂F eine geschlossene Mischkristallreihe, ist neben CaO, MgO, MF und dessen Mischkristallen mit MgO · Al₂O₃ ebenfalls beständig. Es stellt somit die Abb. 3 auch die Phasengleichgewichte des Systems CaO - MgO - R₂O₃ für Al₂O₃/Fe₂O₃-Verhältnisse < 1 dar.

Das System CaO-Fe₂O₃-SiO₂

Aus Untersuchungen von W. C. Hansen und R. H.

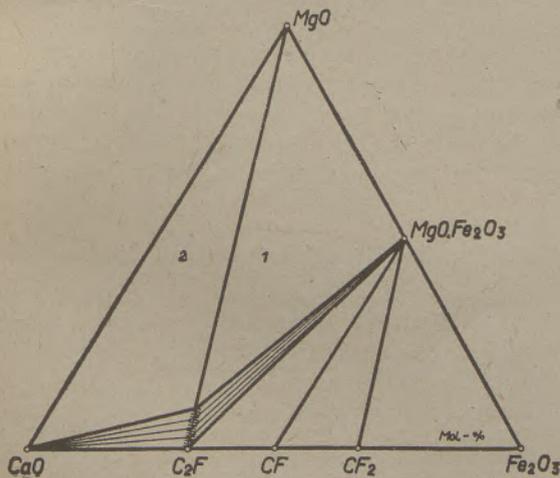


Abb. 3 Phasengleichgewichte im System CaO-MgO-Fe₂O₃ (nach H.E. Schwiete und H.Z. Strassen (6) ergänzt nach B. Tavasci (44))

Bogue (7) und M. D. Burdick (8) sind die Beziehungen zwischen den Kalziumferriten und Kalziumsilikaten bekannt. Aus der basischen Ecke, welche für die hier gestellte Aufgabe allein interessiert, ist ersichtlich, daß C₂F neben C₂S und C₃S bestehen kann. Des weiteren erhält das C₃S in diesem System eine Kristallisationsfläche, bedingt durch die leichte Schmelzbarkeit der Oxydgemenge im Vergleich zum System CaO - MgO - SiO₂. Die Phasengleichgewichte enthält die Fig. 4.

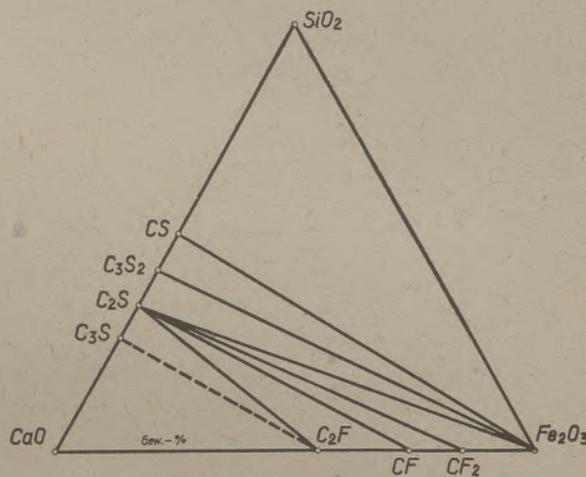


Abb. 4 Phasengleichgewichte im System CaO-Fe₂O₃-SiO₂ (nach Hansen, Bogue und Burdick (7,8) ergänzt nach B. Tavasci (44))

Das System MgO - R₂O₃ - SiO₂

Die Kenntnis um die Phasengleichgewichte dieses Systems wurden von F. Caesar und K. Konopicky (9) bei ihren Untersuchungen an gebranntem Chromerz vervollständigt (Abb. 5). Es sind neben Periklas nur Forsterit = 2MgO · SiO₂ = M₂S und Spinell als MF und MA beziehungsweise ihre Mischkristalle beständig. Bei MgO-Überschuß ist nur eine Drei-Komponenten-Paragenese möglich: MgO + M₂S + MR (R = R₂O₃).

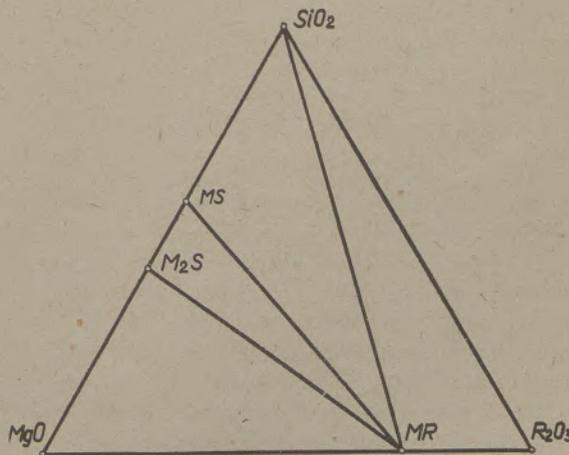


Abb. 5 Phasengleichgewichte im System MgO-R₂O₃-SiO₂ (nach Graek (10) und Konopicky (9))

Das System $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Fassen wir das Bisherige zu einem Vierstoff-System $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ zusammen, wie dies W. J. Crook für Industrieschlacken (10) und K. Konopicky (11) im Zusammenhang mit Untersuchungen von Chrommagnetsteinen schon unternahmen, so resultiert für den basischen Bereich die Abbildung 6. Darin bedeuten die Konoden Zwei-Phasen-Gleichgewichte, die von ihnen begrenzten Flächen Drei-Phasen-Gleichgewichte und die von den dreieckigen Flächen begrenzten Räume jeweils Vier-Phasen-Gleichgewichte. Es sind nur die Gleichgewichte mit Periklas eingezeichnet. Beispiele: $\text{MR}+\text{M}_2\text{S}$, $\text{MgO}+\text{CMS}+\text{C}_3\text{MS}_2$, $\text{MgO}+\text{C}_2\text{S}+\text{C}_2\text{R}$. Die metastabilen Gleichgewichte mit C_3S sind schraffiert.

Bei allen diesen Betrachtungen ist, wie auch mikroskopische Untersuchungen zeigen, mit kleinen Abweichungen von den aufgezeigten Phasengleichgewichten vor allem dann zu rechnen, wenn Verbindungen inkongruent schmelzen oder auch erst im flüssigen Zustand dissoziieren und sich dabei feste Lösungen bilden können. Darauf einzugehen, überschreitet jedoch das hier gesteckte Ziel.

Es werden nun die einzelnen Mineralkomponenten und dann an Hand des Bildmaterials die Mineralgesellschaften beschrieben.

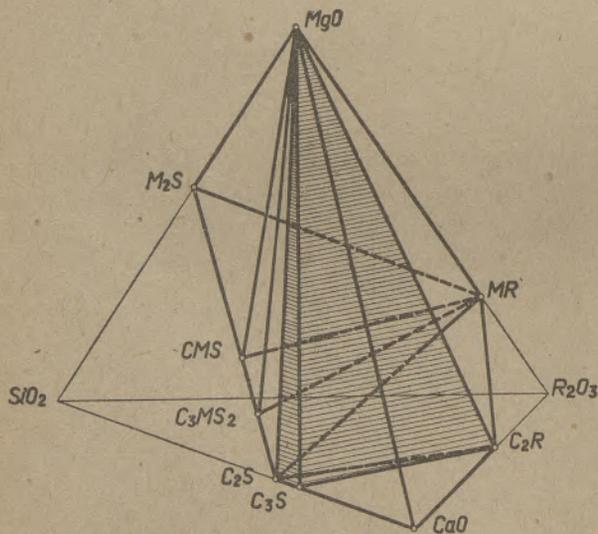


Abb. 6 Phasengleichgewichte im System $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ für $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1$
(Die Paragenesen mit C_3S sind metastabil und schraffiert)

Periklas.

Chem. Zusammensetzung: MgO . Ist lückenlos mit FeO (12) mischbar. Die Mischkristalle sind auch bei niedriger Temperatur beständig. Bei höheren Temperaturen erhebliche Mischbarkeit des MgO mit MF und Fe_3O_4 (3).

Krist. Kubisch, Steinsalzgitter mit $a_0 = 4,20 \text{ \AA}$, Translationsebene // $[110]$, Translationsrichtung, vollkommene Spaltbarkeit // (100) , unvollkommen // (111) . $H = 5,3-6$, Schleifhärte $\text{MF} > \text{MgO} \geq \text{M}_2\text{S}$. Die Schleifhärte ist etwas richtungsverschieden. Sehr spröde. $D = 3,58-3,67$ (verschiedene Angaben für reinen Periklas), schmilzt bei 2800°C .

Opt. Isotrop, für reines MgO gilt $n = 1,7335 \text{ C}$, $1,7366 \text{ D}$, $1,7475 \text{ F}$ (13). FeO erhöht den Brechungsindex wie folgt:

FeO Mol-%	n (12)	MF erhöht den Brechungsindex mehr als FeO (3). Im Durchlicht (Dünnschliff) ist reines MgO farblos. FeO in fester Lösung verfärbt das MgO flaschengrün, MF gelblich, rötlich bis braun. Im Auflicht (Anschliff unter dem Erz- oder Metallmikroskop) ist Periklas wegen seines mäßigen Reflexionsvermögens grau, in Luft wenig, aber in Ölimmersion sehr viel heller als CMS und M_2S (Abb. 9)*. Der Periklas wird an Helligkeit etwas übertroffen durch freies CaO (Abb. 19), dagegen sehr von MF (Abb. 10, 11 und 13) und C_2F , beziehungsweise C_4AF (Abb. 18, 19 und 20).
0	$1,736 \pm 0,02$	
5,9	$1,768 \pm 0,02$	
15,7	$1,822 \pm 0,03$	
35,8	$1,948 \pm 0,05$	
66,7	$2,12 \pm 0,1$	

Ätzverhalten. Periklas wird von allen Säuren angegriffen, aber bedeutend schwächer als CMS , C_2S , C_3S , CaO , C_2F und C_4AF , dagegen stärker als MF und M_2S . Flußsäure färbt den Periklas im Anschliff etwas richtungsverschieden (Interferenzerscheinung). Ammonsalze, insbesondere $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$, lösen ebenfalls Periklas und können als Ätzmittel benutzt werden (2). Siehe Ätzdaten in den zwei Tabellen.

Chem. Verhalten. Periklas löst sich in Ammonsalzlösungen, dagegen nicht M_2S , CMS und MF , was K. Konopicky und H. Kassel (1) in ihrer rationalen Analyse von Sintermagnet ausnützten.

Innere Beschaffenheit und Gefüge. Zwillingsbildung wurde bisher nicht beobachtet. Gegenüber allen Mineralkomponenten ist Periklas eigengestaltig, aber fast stets rundlich (Abb. 8, 9, 12, 13 und 16). Nur in Gegenwart von viel C_2F können leichte Ansätze zu einer oktaedrischen Ausbildung wahrgenommen werden. (Abb. 19). Grenzen die Periklase aneinander oder befand sich zwischen ihnen nur wenig eutektische Schmelze, werden sie fremdgestaltig, und es entsteht ein charakteristisches honigwabenartiges Gefüge, welches nie verzahnt ist (Abb. 11). Im allgemeinen erreichen die Periklase Größen bis 1 mm. MF begünstigt das Kristallwachstum stärker als die mit Periklas sich im Gleichgewicht befindlichen Silikate. Zonarer Bau im eigentlichen Sinn kommt nicht vor. Rundlich können die Silikate das MF zu einem sehr geringen Teil reduzieren (Ein-

*) Die Angaben über Farbe im Dünnschliff, beziehungsweise am Handstück und Reflexionsverhalten im Anschliff sind scharf voneinander zu halten. Zum Beispiel C_2F oder MF sind im Durchlicht (Dünnschliff) dunkelbraun, sie verursachen die braune Färbung der Magnesiaerzeugnisse, sind aber im Auflicht hellweiß. Im Durchlicht sind für die Helligkeit die Absorptionsverhältnisse maßgebend. Im allgemeinen besitzen dunkelgefärbte Minerale hohes Reflexionsvermögen. So kommt es, daß eben der an sich farblose Periklas im Auflicht grau und das dunkle C_2F im Auflicht hellweiß erscheinen usw. Des weiteren dürfen zwischen gekreuzten Nikols häufig sichtbare Innenreflexe nicht für anisotropes Verhalten angesehen werden, sie lassen aber im Auflicht die Eigenfarbe und damit die Art der Mischkristallkomponente erkennen.

fluß der Isomorphie zwischen CMS und Cfs = Ferromonticellit, beziehungsweise M_2S und f_2S = Fayalit). Hiedurch wird zonare Bauweise vorgefäuscht. An Entmischungen enthält der Periklas in der Regel nur MF in verschiedenen Formen (Abb. 9, 10, 11, 12, 13).

Magnesiumferrit.

Chem. Zusammensetzung: $MgO \cdot Fe_2O_3$, kurz MF. Die Existenz von MF in Magnesitsteinen wurde röntgenographisch erstmalig von O. Krause und W. Ksinsik (15) und auf chemisch rationellem Weg von K. Konopicky und H. Kassel (1) nachgewiesen. MF ist bei hohen Temperaturen sehr weitgehend mit Periklas mischbar. Die Mischbarkeit nimmt mit sinkender Temperatur stark ab und beträgt bei $1020^\circ C$ nur mehr etwa 1,3% MF (16).

Krist. Kubisch. Spinellgitter mit $a_0 = 8,36 \text{ \AA}$ (17). Unvollkommene Spaltbarkeit nach (111), $H = 6$, übertrifft an Schleifhärte alle Mineralkomponenten der Magnesitsteine. $D = 4,55$ (berechnet) und 4,436

(gemessen) (18), magnetisch, schmilzt (inkongruent?) bei $1750^\circ C$.

Opt. Isotrop, rasch kristallisiertes lamellares MF ist meist spannungsdoppelbrechend. Durchsichtig, intensiv rotbraun. $n_{Li} = 2,34 \pm 0,02$, $n_{Na} = 2,39$ (6) (19). Nicht geringes Reflexionsvermögen, im Auflicht heller als Periklas (Abb. 9, 10, 11, 12, 13), heller als C_4AF und etwa gleich hell mit C_2F .

Ätzverhalten. Von den in der Ätztafel angegebenen Ätzmitteln greift nur konz. HCl das MF, aber erst in etwa der 10fachen Zeit gegenüber der Ätzvorschrift, an, ohne es zu verfärben. Die Ätzung ist deutlich langsamer als bei Periklas, so daß es dabei zu einer Reliefverstärkung kommt. Hiedurch läßt sich MF sehr leicht von C_2F und C_4AF unterscheiden.

Chem. Verhalten. Wird von $NH_4 \cdot NO_3$, Na_2S und Ammontaratlösungen nicht angegriffen (1).

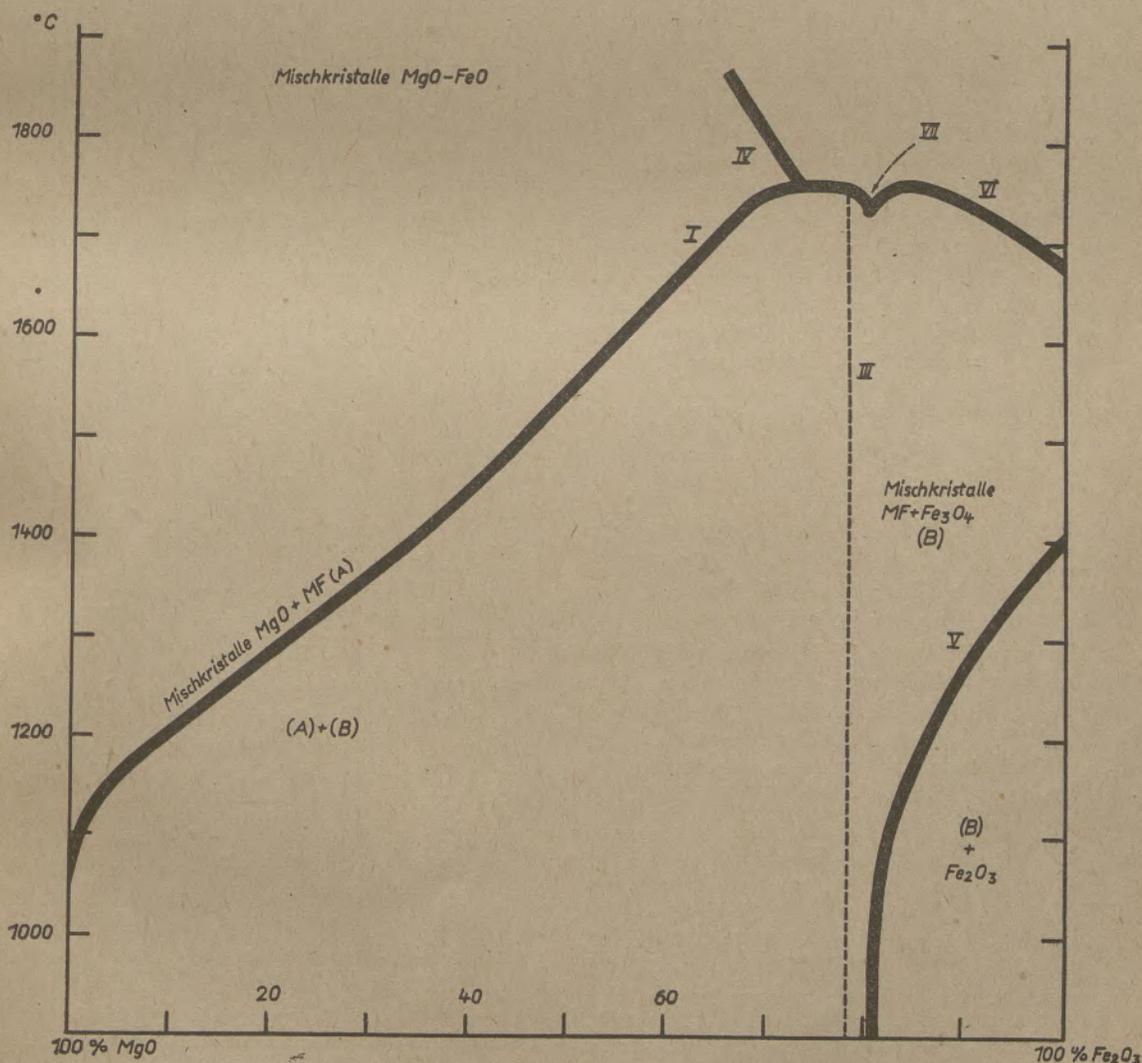


Abb. 7 Das System $MgO-Fe_2O_3$
(nach H.S. Roberts und H.E. Merwin (16))

Innere Beschaffenheit und Gefüge. Die strukturelle Ausbildung des MF wird bestimmt durch seine sehr temperaturabhängige Löslichkeit im Periklas. Hierüber gibt das System $MgO \cdot Fe_2O_3$ nach H. S. Roberts und H. E. Merwin (16) in der Abb. 7 Aufschluß. Entlang der Linie IV scheiden sich FeO -haltige Mischkristalle aus, die sich in oxydierender Atmosphäre mit fortschreitender Abkühlung allmählich in reine MgO -MF-Mischkristalle umsetzen und entlang der Linie I entmischen.

MF tritt in Magnesitsteinen fast nur in Form fester Lösungen und Entmischungen auf. Bei sehr rascher Abkühlung verbleibt das MF im Periklas in fester Lösung. Es verfärbt den Periklas je nach dem Gehalt nach gelblich bis rötlichbraun. Im Auflicht wird das Reflexionsvermögen dadurch um geringes erhöht (Abb. 8). Wird die Temperaturspanne von $1200-800^\circ C$ in ungefähr 5 Minuten durchschritten, kommt es nach unseren Beobachtungen gleichsam zu einer spontanen Entmischung in Form kleinster MF-Keime ($< 0,5 \mu$). Diese MF-Keime verteilen sich gleichmäßig über den ganzen Periklas (Abb. 9). Verbleibt für die Abkühlung mehr Zeit, wachsen die größeren Keime auf Kosten der kleineren zu dünnsten Lamellen aus, die sich im Periklas // (100) ausrichten (Abb. 10). Die Lamellen sind spannungsdoppelbrechend, besitzen aber sonst die gleichen Eigenschaften wie spannungsfreies MF. Die Lamellen wurden zuerst von K. Endell (20) als Spaltrisse angesehen, später jedoch von B. Tavasci (2) als dem Spinelltyp zugehörig erkannt. Beträgt die Abkühlungszeit mehrere Stunden, gehen die Lamellen in die bekannten gedrungenen oktaedrischen Skelette über. Die oktaedrischen Skelette werden meist viel kürzer, sind spannungsfrei und daher isotrop. Eigentlich sind sie keine Entmischungen mehr, sondern durch Zerreißen der Lamellen und Sammelkristallisation aus den MF-Keimen entstanden. MF dissoziiert bei 1650° auch im Periklas merklich, wobei Magnetit und FeO entstehen.

Forsterit.

Chem. Zusammensetzung: $2 MgO \cdot SiO_2$ kurz M_2S . Forsterit ist mit Fayalit = $2 FeO \cdot SiO_2$ in jedem Verhältnis mischbar. Die Mischkristalle lassen sich auf optischem Wege leicht bestimmen.

Krist. Rhombisch-bipyramidal, Spaltbarkeit // (010) deutlich, in Magnesitsteinen jedoch selten sichtbar. $H = 6-7$. Die Schleifhärte ist etwa gleich der des Periklas, fallweise etwas größer oder kleiner, da die Härte des Periklases richtungsverschieden ist. CMS ist weicher, MF wieder viel härter. $D = 3,21$, schmilzt kongruent bei $1890^\circ C$.

Opt. Farblos, die optischen Eigenschaften hängen sehr vom Chemismus ab. Die reine Substanz hat $n_\alpha = 1,6359$, $n_\beta = 1,6507$ und $n_\gamma = 1,668$; $+2V \sim 70-80^\circ$. Für einen Mischkristall mit 40,8 Mol-% Fayalit gelten die Zahlen 1,752; 1,738; 1,712; $2V \sim 78^\circ$ (8). Die Brechungsindices verlaufen nahezu proportional den Mol-%. Die optische Achsenebene ist // (001), n_γ // $a, c \sim u$ um n_γ . Die reinen Forsterite haben ein etwas geringeres Reflexionsvermögen als Periklas (Abb. 8), die Unterschiede verstärken sich in Öl (Abb. 9).

Ätzverhalten. Von alkoholischer Salpetersäure wird Forsterit in den angegebenen Zeiten nicht, sondern erst in Zeiten über 1 Minute angegriffen aber nicht gefärbt.

Chem. Verhalten. M_2S ist in Ammonsalzlösungen unlöslich (1), in konz. HCl schneller löslich als MF.

Innere Beschaffenheit und Gefüge. Schnell kristallisierende Forsterite sind leistenförmig, entsprechend tafeliger Entwicklung // der Quersfläche (Abb. 8). Bei langsamer Kristallisation werden sie gedrungen prismatisch und meist scharfkantig (Abb. 12). Der Forsterit besitzt außerordentliche Kristallisationskraft, er umgeht oder schließt alles ein, was sich ihm in den Weg stellt.

Monticellit.

Chem. Zusammensetzung: $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ kurz CMS. CMS ist mit Ferromonticellit = $CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$ weitgehend und mit Forsterit jedoch nur bis 10% M_2S mischbar. Zwischen CMS und $\gamma-C_2S$, welches ein deformiertes Olivingitter besitzt, besteht keine Mischbarkeit (45).

Krist. Rhombisch, Spaltbarkeit // (010) undeutlich, $H = 5 = 5,5$, die Schleifhärte ist geringer als bei M_2S , bedeutend geringer als bei Periklas und eine Spur größer als bei $\beta-C_2S$. $D = 3,2$, schmilzt inkongruent bei $1500^\circ C$.

Opt. Farblos, die optischen Konstanten der reinen Substanz sind unbekannt. An Monticelliten der folgenden Zusammensetzung fand man die Daten:

	16% $(Mg, Fe)_2SiO_4$	10% Mg_2SiO_4
n_α	1,663	1,638—1,640
n_β	1,674	1,646
n_γ	1,680	1,651—1,655
$n_\gamma - n_\alpha$	-0,017	+0,015
$2V$	$74,5^\circ$	$85-90^\circ$
	(14) (21)	(14) (22)

Die Achsenebene ist // (001), die Dispersion $c > u$ (23). Die Auslöschung wird bei rascher Abkühlung wandernd, das Reflexionsvermögen ist mäßig, CMS ist im Auflicht gleich hell dem M_2S und etwas dunkler als $\beta-C_2S$.

Ätzverhalten. CMS wird von alkoholischer HNO_3 (Abb. 8), HCl, HF und alkohol. H_2SO_4 angegriffen, jedoch nur von HF und H_2SO_4 (2) intensiv gefärbt (Abb. 12). Leichte Unterschiede bestehen zwischen M_2S -freiem CMS und dem Mischkristall mit M_2S . Es reagieren die Monticellite in Gegenwart von M_2S schwächer als in Gegenwart von C_2S . Wirkt die alkoholische Salpetersäure länger als 50 Sekunden ein, so verfärbt sich auch das CMS.

Chem. Verhalten. In Ammonitrat unlöslich (1).

Innere Beschaffenheit und Gefüge. Selten entwickelt die Ätzung eine feine Streifung. Kein Zonenbau. In den Magnesitprodukten ist der Monticellit immer fremdgestaltig, er tritt stets im Eutektikum auf und umhüllt die Periklase, so in der Abb. 9 gemeinsam mit M_2S . Durch die angewendete Ölimmersion erscheinen CMS und M_2S schwarz. Sie sind so voneinander kaum zu unterscheiden.

Merwinit*)

Chemische Zusammensetzung: $3 CaO \cdot MgO \cdot 2 SiO_2$, kurz C_3MS_2 . Merwinit bildet mit $\beta-C_2S$ Mischkristalle.

Krist. Monoklin (24, 25, 26) ist stets polysynthetisch verzwilligt (Abb. 13 und 14), mit z als Zwillingsachse und (110), selten (100) als Verwachsungsebene. Die Zwillingslamellen bilden einen Winkel von 43° (22) (26). C_3MS_2 spaltet // (010) (27). $H = 6$, die Schleifhärte ist gleich der des CMS, bei Politur in Wasser jedoch etwas geringer. Offenbar hydratisiert dabei schon das C_3MS_2 . Es ist aber sehr viel weicher als Periklas. $D = 3,15$.

Opt. Farblos, $n_\alpha = 1,708$; $n_\gamma = 1,718$; $n_\gamma - n_\alpha = +0,010$; $2V = 67^\circ$; $2E = 142^\circ$; $\zeta > \nu$; $AE \perp (010)$, $n_\alpha / c = 36^\circ$ (22) (26). Das Reflexionsvermögen entspricht etwa dem des $\beta-C_2S$, es ist etwas höher als bei CMS.

Ätzverhalten. Alkoholische Salpetersäure greift sehr stark an, verfärbt aber C_3MS_2 zum Unterschied gegenüber C_2S nicht. Konz. HCl ätzt außerordentlich stark.

Innere Beschaffenheit und Gefüge. Der Merwinit tritt nur dann in Magnesitprodukten auf, wenn das $CaO : SiO_2$ -Verhältnis den Wert 1 überschreitet und verschwindet bei etwa 1,8 zugunsten des C_2S . Die Zwillingslamellierung ist im Anschliff ohne Ätzung nicht sichtbar, kommt aber bei Behandlung von zum Beispiel alkoholischer HNO_3 in ausgezeichneter Weise zum Vorschein (Abb. 13, 14 und 15). Häufig, so auch in der Abb. 14 links, zerfällt C_3MS_2 in $\beta-C_2S + CMS$. Auch G. Seil und Mitarbeiter beobachteten, daß C_3MS_2 zerfällt (46). Das CMS klemmt sich dann gerne zwischen dem noch unzersetzten C_3MS_2 und dem neugebildeten $\beta-C_2S$. Das CMS bildet in Abb. 14 helle, ungeätzte, körnige Schnüre. Das Zerfallsprodukt kann auch, ähnlich wie in Siemens-Martin-Schlacken, aus einer innigen lamellaren Verwachsung zwischen $\beta-C_2S$ und CMS bestehen. Die $\beta-C_2S$ -Lamellen sind dabei meist noch in sich polysynthetisch verzwilligt (28). C_3MS_2 besitzt genau wie CMS keine Neigung zu eigenständlicher Ausbildung, es tritt wie CMS stets im Eutektikum auf.

*) Einige der hier mitgeteilten Eigenschaften beziehen sich auf ein Mineral, dessen Identität zwar chemisch nicht nachgewiesen wurde, das aber auf Grund mikroskopischer Daten nur Merwinit sein kann. Mittleres $n = 1,7$; Doppelbrechung $\sim 0,009$; schiefe Auslöschung; $2V$ wegen inniger Verzwilligung nicht meßbar. Reflexionsvermögen, Ätzverhalten im Text.

β -Dikalziumsilikat

Chem. Zusammensetzung. $2 CaO \cdot SiO_2$, kurz C_2S . $\beta-C_2S$ geht mit C_3MS_2 Mischkristalle ein. MgO wird auch nicht in kleinsten Mengen in Lösung genommen (5).

Krist. Wahrscheinlich triklin oder rhombisch, es wird für $\beta-C_2S$ aber auch tetragonales Kristallsystem angegeben. Deutlich spaltbar nach (010) und (100), $H = 5-6$, die Schleifhärte ist bei Politur in Methyl- oder Äthylalkohol geringer als bei C_2F . $D = 3,28$. Beständig unter $1420^\circ C$, wandelt sich bei 675° aber weiter unter starker Volumsvermehrung (Zerrieselung) in die γ -Modifikation um. C_2F und C_4AF stabilisieren das $\beta-C_2S$. Die Anwesenheit von Wüstit beschleunigt den Zerfall.

Opt. Farblos, AE (100), $n_\gamma // c$. Das Reflexionsvermögen ist kaum geringer als bei reinem Periklas (Abb. 16). Für Hg gelten folgende optische Konstanten: $n_\alpha = 1,717$; $n_\beta = 1,726$; $n_\gamma = 1,736$ $n_\gamma - n_\alpha = +0,020 - 0,021$; $2V$ groß (14) (30); $2V = 64 - 69^\circ$ (31).

Ätzverhalten. Alkoholische Salpetersäure verfärbt $\beta-C_2S$ je nach der kristallographischen Lage der Schnitte verschieden. Die Zwillingslamellen sind im Gegensatz zu $\alpha-C_2S$ erhaben (Abb. 17).

Chem. Verhalten. In wasserfreiem Glykol unlöslich, in methylalkoholischer Weinsäure wenig, Essigsäure, Ammonacetat, o- und p-Titrophenol und ebenso in wässriger Ammonitratlösung dagegen sehr löslich (32). Reagiert mit H_2O nur träge (34).

Innere Beschaffenheit und Gefüge. C_2S ist gegenüber C_2F und C_4AF immer eigenständig, aber stets in rundlichen Kristallen ausgebildet. Gegenüber Periklas ist $\beta-C_2S$ immer fremdgestaltig (Abb. 16). Selten zeigen die $\beta-C_2S$ Individuen in den Magnesitsteinen Zwillingslamellen, am ehesten, wenn die Produkte schnell abkühlen (Abb. 17). Sekundär bildet sich $\beta-C_2S$ beim Zerfall des Merwinit (Abb. 17).

Von einer Beschreibung des α - und $\gamma-C_2S$ sei Abstand genommen, da diese Modifikationen in den handelsüblichen ff. Magnesitbaustoffen kaum vorkommen.

Dikalziumferrit

Chem. Zusammensetzung: $2 CaO \cdot Fe_2O_3$, kurz C_2F . Das Dikalziumferrit bildet mit Brownmillerit = C_4AF eine vollständige Mischkristallreihe. Die üblicherweise in den Magnesitsteinen vorhandenen geringen Al_2O_3 -Gehalte treten daher nicht als selbständige Phase auf. Des weiteren besitzt C_2F sicher auch wie C_4AF eine geringe Löslichkeit für Periklas (2% MgO in C_4AF) (6), denn an C_2F -haltigen Magnesitmassen kann man dieselbe Schwarz-Grünfärbung wie an MgO -haltigen Zementklinkern wahrnehmen.

Krist. Niedrig symmetrisch, nicht spaltbar, $D = 3,98$ (17), schmilzt bei $1436^\circ C$ inkongruent. Die Schleifhärte ist bedeutend geringer als bei Periklas, in Alkohol etwas höher als bei $\beta-C_2S$.

Opt. Im Durchlicht rotbraun, stark pleochroitisch, und zwar $n_\alpha =$ gelbbraun, $n_\gamma =$ dunkelbraun. Die Mischkristalle mit C_4AF lassen sich optisch nachweisen. Die Konstanten für n_{Li} sind:

	(33) C_2F	(35) (36) C_4AF
n_α	2,200	1,96
n_β	2,220	2,01
n_γ	2,290	2,04
$n_\gamma - n_\alpha$	0,090	-0,08
2V	klein	mittel

Im Auflicht sind C_2F und dessen Mischkristalle mit C_4AF hellweiß, ähnlich dem MF (Abb. 16, 18, 19, 20). Die Anisotropie ist im Auflicht sichtbar.

Ätzverhalten. Das C_2F kann mittels Ätzung leicht nachgewiesen werden. Das geeignetste Ätzmittel ist das von K. Konopicky und H. Kassel (1) für die rationelle Analyse des Sintermagnesites benutzte Na_2S oder auch H_2S und $(NH_4)_2S$. Alle drei verfärben C_2F in 5 Sekunden orange-gelb bis rot. C_4AF verhält sich gleich.

Chem. Verhalten. Nimmt aus einer Na_2S -Lösung auf 2 Atome Fe 3 Atome S auf, ferner geht bei Behandlung mit hochkonzentriertem Ammontriat das Eisen komplex in Lösung. $NH_4 \cdot NO_3$ zersetzt das C_2F vollständig. Mit H_2O setzt sich das C_2F nur sehr träge um (41). MF reagiert mit diesen Reagenzien nicht (1).

Innere Beschaffenheit und Gefüge. Entmischungen, Verzwilligungen, Zonenbau und Deformation scheinen zu fehlen. Das C_2F befindet sich in den Magnesitsteinen stets im Eutektikum und besitzt dabei selten Eigengestalt (Abb. 16, 18, 19, 20). Es umgibt die Periklase und sonstigen Mineralkomponenten in dünnen, im Auflicht weißen Säumen (Abb. 16).

Trikalziumsilikat

Chem. Zusammensetzung. $3CaO \cdot SiO_2$, kurz C_3S . Geringe Löslichkeit für MgO (37), C_2S (38) und C_2F (39) sind bekannt.

Krist. Hexagonal oder trigonal mit $a_0 = 7,0$ und $c_0 = 25,0 \text{ \AA}$. 9 Mol in der Elementarzelle (40). Vorzüglich spaltbar // der Basis und angedeutet // dem Rhomboeder $(10\bar{1}1)$, häufig auch im Anschliff sichtbar. $H = 5-6$, Schleifhärte etwa gleich dem $\beta-C_2S$. $D = 3,15$ (30) bis $3,25$ (40), ist stabil zwischen 1250 bis $1900^\circ C$, darüber und darunter zerfällt das C_3S in α -, beziehungsweise $\beta-C_2S + CaO$.

Opt. Farblos, optisch einachsig, durch Spannungsdoppelbrechung bisweilen zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel. Sehr niedrige Polarisationsfarben zwischen lavendelgrau und graublau. Im Auflicht etwa gleich hell dem $\beta-C_2S$.

	Hg	(30) Na
$n_\gamma = n_\omega$	$1,723 \pm 0,001$	$1,722 \pm 0,003$
$n_\alpha = n_\epsilon$	1,718	$1,717 \pm 0,003$
$n_\gamma = n_\alpha$	-0,005	-0,005

Ätzverhalten. Zur Erkennung des C_3S gibt es zahlreiche Ätzmittel, von denen das $(NH_4)_2S$ (28) am besten geeignet ist. Es verfärbt das C_3S in 5 Sekunden intensiv blau (Abb. 18).

Chem. Verhalten. Wird im Gegensatz zu C_2S von wasserfreiem Glykol angegriffen und ist gleich wie C_2S auch in methylalkoholischer Weinsäure wenig, in Essigsäure, Ammonacetat, o- und p-Nitrophenol dagegen sehr löslich (32). Reagiert mit H_2O rascher als C_2S (30).

Innere Beschaffenheit und Gefüge. Stets eigengestaltig gegenüber C_2F , nicht aber gegenüber Periklas (Abb. 18). Meist zeigt es tafelförmigen Habitus oder ist bei sehr rascher Abkühlung lamellar // der Basis entwickelt. Bei rascher Abkühlung neigt es auch zur Verzwilligung. Zerfallserscheinungen meist entlang von Spaltrissen können sehr schön mit Ammonsulfid nachgewiesen werden, indem C_3S intensiv, aber C_2S nicht gefärbt wird. Zerfallenes C_3S behält meist seine Kristallgestalt bei. Darin ist das sekundär gebildete CaO mittels H_2O nachweisbar.

Kalziumoxyd

Chem. Zusammensetzung. CaO . Es könnte nach unseren Beobachtungen sein, daß CaO geringe Mengen MgO in Lösung nehmen kann, denn man beobachtet wiederholt im CaO kleine MgO -Einschlüsse, die Entmischungen sein könnten (Abb. 19, 20). Umgekehrt scheint CaO aber in MgO nicht löslich zu sein.

Krist. Kubisch, Steinsalztyp mit $a_0 = 4,797 \text{ \AA}$ und 4 Mol in der Elementarzelle. $H = 3-4$, Schleifhärte etwa gleich dem C_3S und $\beta-C_2S$.

Opt. Farblos, isotrop, $n_D = 1,832$ (43), im Auflicht heller als Periklas (Abb. 19), doch dunkler als C_2F .

Ätzverhalten. Wird fast von allen Ätzmitteln intensiv angegriffen. Destilliertes H_2O verfärbt CaO (Abb. 20).

Chem. Verhalten. Reagiert mit Wasser außerordentlich rasch. V. Rodt (42) bringt eine große Zusammenstellung über das chemische Verhalten gegenüber verschiedene Reagenzien im Zusammenhang mit der Bestimmung des freien CaO in Zementen. Davon sind die wichtigsten Reaktionen die mit Glycerin, Äthylenglykol, $HgCl_2$, Phenol + Nitrobenzol usw.

Innere Beschaffenheit und Gefüge. CaO ist in den Magnesitprodukten gegenüber Periklas nie, gegenüber C_3S und C_2F aber stets eigengestaltig (Abb. 19). Immer in kugelförmiger Ausbildung, häufig Periklas-Einschlüsse enthaltend.

Erläuterungen zu den Mikroaufnahmen

Es werden nur Anschliffbilder (Auflicht) wiedergegeben, da diese gegenüber Dünnschliffbildern wesentlich klarer sind. Dünnschliffe geben, wenn sie auch noch so dünn sind, den hier sehr kleinen Kristallindividuen häufig zu Überlagerungen Gelegenheit, welche unscharfe Bilder zur Folge haben. Diese Nachteile fallen an Anschliffen fort.

Des weiteren stellen die Aufnahmen nur kleinste Ausschnitte aus den untersuchten Proben, also keine Übersichtsaufnahmen und daher keine Durchschnitte dar. Aus diesem Grunde wurde auch von einer Wiedergabe der Analysen Abstand genommen. Es stammen die Abb. 8, 14, 16, 18, 19, 20

von Sintermagnesit verschiedener Art, die Abb. 10, 11, 12, 17 von Magnesitsteinen und die Bilder 13 und 15 von dem „kalten Ende“ eines Magnesitsteines aus einem Siemens-Martin-Ofen.

Die im Text beschriebenen Zusammenhänge zwischen Struktur und Ausscheidungsbedingungen beruhen auf einem viel größeren Untersuchungsmaterial, als es die wenigen Abbildungen darstellen. Für diese Arbeit wurden hingegen nur die geeignetsten Bilder ohne Rücksicht auf geschlossene Versuchsserien verwendet. Es ist zu betonen, daß in allen untersuchten Proben Glas als Gefügebestandteil fehlte. Die Proben waren vollkristallin.

500×

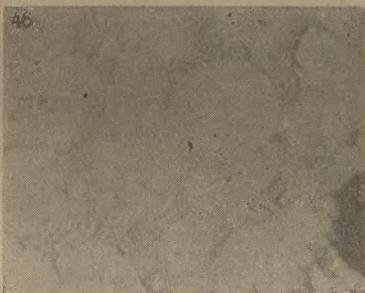


Abb. 8

Abb. 8. (500×) Mineralparagenese: MgO - MF - Mischkristalle + CMS + M₂S.

Die Periklasballen sind frei von MF-Entmischungen, sie beinhalten das MF in fester Lösung. Das M₂S ist hier linealförmig ausgebildet (rechte Bildhälfte), wie dies häufig bei rascher Abkühlung eintritt. Die rauhe Zwischenmasse besteht aus CMS, welches durch alkoholische Salpetersäure wohl geätzt, aber nicht gefärbt wurde. In der rechten Bildecke befindet sich ein Loch im Schliff.

1000×



Abb. 9

Abb. 9. (1000×) Mineralparagenese: MgO + MF (+ MA) + CMS + M₂S.

Die Aufnahme wurde in Ölimmersion ausgeführt, dadurch sind die Helligkeitsunterschiede zwischen den ungeätzten Silikaten M₂S und CMS (schwarz) einerseits und den Periklasen (hell) andererseits sehr verstärkt. Die Periklase sind voll kleinster MF-Keime, wie sie bei rascher Abkühlung sich gern bilden. An die Periklase lagern sich in der rechten Bildhälfte drei Spinell-Mischkristalle in achsenparalleler Orientierung an. Man erkennt die Spinelle an den zwei dreiseitigen und dem einen vierseitigen Querschnitt. Die Minerale CMS und M₂S lassen sich unter Ölimmersion nur an den Innenreflexen erkennen, die an den Korngrenzen auftreten.

1000×



Abb. 10

Abb. 10. (1000×) Mineralparagenese: MgO + MF.

Lamellare MF-Entmischungen im Periklas. Die Lamellen sind // (100) orientiert. Dies kann man aus ihrer Lage zueinander schließen.

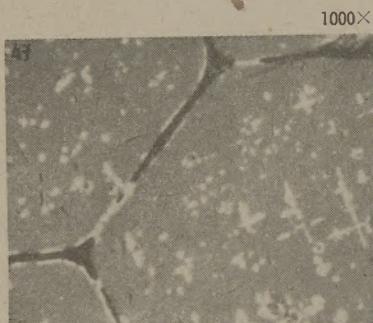


Abb. 11

Abb. 11. (1000 \times) Mineralparagenese: MgO + MF + β -C₂S.

Die Hauptfläche des Bildes wird von großen grauen Periklasen eingenommen, die zahllose zierliche MF-Entmischungen (hellweiß) enthalten. β -C₂S umgibt die Periklase in dünnen Häuten und ist durch alkoholische Salpetersäure dunkel gefärbt.



Abb. 12

Abb. 12. (750 \times) Mineralparagenese: MgO + MF + CMS + M₂S (+ Spinell).

Mehrere große Periklasballen, voll von kleinen weißen MF-Entmischungen, werden von CMS und M₂S umgeben. Das CMS wurde durch alkoholische H₂SO₄ dunkel gefärbt, während das M₂S vom Ätzmittel nicht angegriffen wurde. Das M₂S besitzt hier gedrungene Ausbildung. Es sind dies die gleichmäßig grauen, zum Teil kristallographisch begrenzten dreiseitigen, rhombischen und quadratischen Querschnitte. Die Periklase wurden durch die alkoholische Schwefelsäure ebenfalls angegriffen, aber nicht gefärbt. Es kam aber zu einer Reliefverstärkung, wodurch die MF-Entmischungen ungewöhnlich stark hervortreten. Die weiße Besäumung des Periklases rechts unten dürfte eutektisch ausgeschiedener Spinell sein.

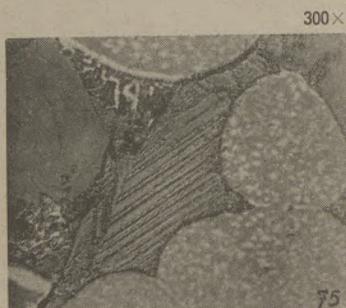


Abb. 13

Abb. 13. (300 \times) Mineralparagenese: MgO + MF + C₃MS₂ + CMS.

Rechts Periklase mit zahllosen MF-Entmischungen, in der Mitte durch alkoholische Salpetersäure geätzt C₃MS₂ und links CMS. Das C₃MS₂ zeigt sehr schöne polysynthetische Verzwilligung. Die Zwillingslamellen sind nicht gefärbt, sondern nur verschieden tief herausgeätzt. Das CMS ist ebenfalls geätzt, nicht gefärbt und auch nicht verzwilligt.



Abb. 14

Abb. 14. (800 \times) Mineralparagenese: MgO - MF - Mischkristalle + C₃MS₂ + CMS + β -C₂S.

Polysynthetisch verzwilligtes C₃MS₂ zerfällt links in β -C₂S (dunkel gefärbt) und helle, körnige CMS-Säume, welche das C₂S vom C₃MS₂ trennen. Die linke und rechte untere Ecke werden von Periklas eingenommen.



Abb. 15

Abb. 15. (750 \times) Mineralparagenese: MgO + MF + C₃MS₂ + β -C₂S.

Drei Bildecken werden von Periklasen eingenommen, die zahlreiche MF-Entmischungen enthalten. In der Bildmitte befindet sich, durch alkoholische Salpetersäure dunkelgefärbtes β -C₂S, dessen Zwillingsstreifung nach links oben zieht. Das β -C₂S wird von ebenfalls geätzten, aber nicht gefärbten C₃MS₂ umgeben. Das C₃MS₂ ist polysynthetisch verzwilligt. Es sind zwei Scharen von Zwillingslamellen sichtbar.

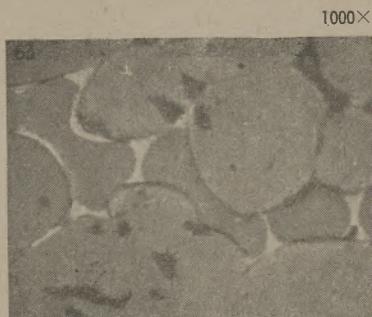


Abb. 16

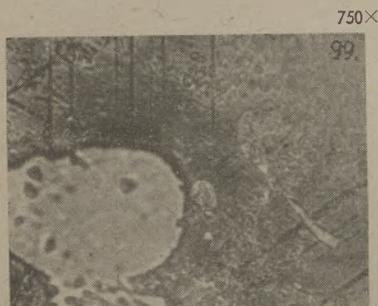


Abb. 17



Abb. 18

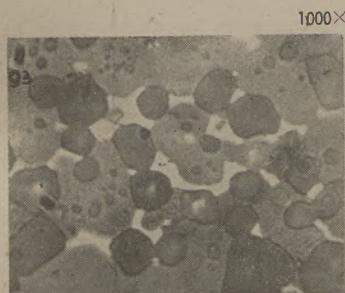


Abb. 19

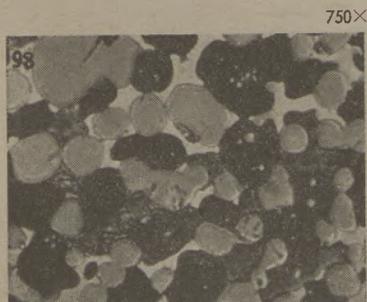


Abb. 20

Abb. 16. (1000 \times) Mineralparagenese: MgO - MF - Mischkristalle + β -C₂S + C₂F.

Graue Periklasballen, welche keine MF-Entmischungen, wohl aber MF in fester Lösung enthalten, werden umgeben von einem C₂S + C₂F - Eutektikum. Das β -C₂S ist etwas dunkler als Periklas und gegenüber Periklas fremdgestaltig, gegenüber dem weißen C₂F aber eigengestaltig.

Abb. 17. (750 \times) Mineralparagenese: MgO + MF + β -C₂S. β -C₂S von alkoholischer Salpetersäure gefärbt. Die Zwillinglamellen zeichnen sich durch eine dunklere Färbung aus. Links ein großer Periklas. Wegen der Kontrastverhältnisse konnte das Bild nicht auf die richtige Helligkeit des Periklases kopiert werden. In der rechten oberen Bildecke befindet sich noch Poliertonerde. Es sei hier vermerkt, daß sich β -C₂S-haltige Schliffe, wie schon Tavasci beobachtete, sehr schwer von der Poliertonerde befreien lassen. Zwei Gründe mögen dabei gelten: Es existieren in solchen Magnesitschliffen große Härteunterschiede (Periklas und β -C₂S), so daß auch nach kurzer Politur sich das β -C₂S schon tief herauspolitiert und man aus diesen Vertiefungen rein mechanisch die Poliertonerde schlecht herausbekommt. Des weiteren scheint das β -C₂S gegenüber den anderen Mineralbestandteilen besonders gerne die Tonerde festzuhalten. Es mögen hier vielleicht chemische Eigenschaften maßgebend sein.

Abb. 18. (750 \times) Mineralparagenese: C₃S + C₂F + MgO.

Das Schliffbild enthält Periklas (dunkelgrau), C₃S in gedrun- genen tafelligen Kristallen, durch Na₂S (28) dunkel gefärbt, und sehr viel unverändertes C₂F. Periklas ist eigengestaltig gegen- über C₃S und C₂F, C₃S ist eigengestaltig gegenüber C₂F, aber fremdgestaltig gegenüber Periklas. Die Längsseiten der C₃S- Kristalle sind Spuren der Basis (0001) und die seitlichen Kanten Spuren der Rhomboederflächen (1 $\bar{1}$ 01) und wahrscheinlich (10 $\bar{1}$ 2).

Abb. 19. (1000 \times) Mineralparagenese: CaO + MgO + C₂F.

Die Aufnahme wurde in Ölimmersion gemacht, um die Reflexionsunterschiede zwischen Periklas und freiem Kalk zu ver- stärken. Die Periklase sind dunkelgrau, die CaO-Ballen hell- grau und noch vorhandenes C₂F weiß. Die Periklase zeigen Ansätze zu oktaedrischer Ausbildung. Die Querschnitte be- stehen aus Dreiecken, Quadraten und Rechtecken, deren Ecken gestutzt sind. Die Periklase sind gegenüber CaO eigengestaltig. Das CaO ist gegenüber Periklas fremdgestaltig, gegenüber C₂F aber eigengestaltig. Die hellen, unscharfen Lichter in den Periklasen sind Innenreflexe, die bei Ölimmersion stärker auf- treten.

Abb. 20. (750 \times) Mineralparagenese: CaO + MgO + C₂F.

Eine ganz ähnliche Stelle aus derselben Probe. Die CaO- Kristalle sind jetzt durch destilliertes H₂O dunkel gefärbt, wäh- rend alle anderen Komponenten ungefärbt blieben.

Die angewandten Ätzmittel

No.	Ätzlösungen	Temp. in °C	Zeit
1	1 ccm HNO ₃ in 1000 ccm Isoamylalkohol	15—20	5—15 Sek.
2	1 ccm HNO ₃ in 1000 ccm Äthylalkohol	"	"
3	10 ccm (COOH) ₂ -Normallösung in 90 ccm 95% Äthylalkohol	"	"
4	konz. HF	"	2—3 Sek.
5	HF 1:10	"	5—10 Sek.
6	HF 1:10	"	30 Sek. bewegt oder 60 Sek. unbewegt
7	destilliertes H ₂ O	"	5—10 Sek.
8	1% Boraxlösung	"	10 Min.
9	0,4% Boraxlösung	"	10 Min.
10	8 ccm 10% NaOH + 2 ccm 10% Na ₂ HPO ₄ -Lösung	50—55	1 Min.
11	konz. HCl	15—20	2—3 Sek.
12	H ₂ S gasförmig	"	15—30 Sek.
13	(NH ₄) ₂ S-Lösung, gewonnen durch Einleiten von H ₂ S in konz. NH ₄ .OH	"	"
14	konz. NH ₄ .OH	"	5—60 Sek.
15	konz. Na ₂ S-Lösung	"	15—30 Sek.
16	H ₂ O (Hydratisierung während des Polierens in Wasser)	"	10 Min.
17	1% konz. H ₂ SO ₄ in 95% Äthylalkohol	"	1 Min.

Die Zusammenstellung enthält im wesentlichen jene Ätzmittel, die B. Tavasci für seine ausgezeichneten Untersuchungen an Zementklinkern ausarbeitete. Sie wurden auf ihr Verhalten gegenüber den Mineral-
komponenten der Magnesitsteine überprüft und um einige, 2 und 11 bis 16, erweitert.

Die Wirkung der Ätzmittel auf die Mineralkomponenten

Mineral	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
C ₂ S	+	+	—	!	—	!	—	+	+	+	=	—	+	—	+	/	
β-C ₂ S	+	+	—	!	—	!	—	—	—	—	=	—	/	—	/	/	
C ₄ AF	/	/	—	!	—	!	—	—	—	+	=	+	+	—	+	/	
CaO	+	+	—	—	—	—	+	+	+	+	=	—	+	—	+	X	
MgO	—	—	—	!	—	—	—	—	—	—	/	—	—	—	—	—	X
MF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₃ MS ₂	X	X	—	+	!	!	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CMS	X	X	—	+	!	!	—	—	—	—	X	—	—	—	—	—	+
M ₂ S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	/

Zeichenerklärung:

+ gefärbt
! leicht gefärbt
= besonders stark geätzt

X geätzt, aber nicht gefärbt
/ leicht geätzt, aber nicht gefärbt
— ungeätzt.

Literaturnachweis

- 1) K. Konopicky u. H. Kassel, Ber. D. K. G. 17 (1936) 465—483; K. Konopicky, Ber. D. K. G. 17 (1937) 97—106 u. 419—427.
- 2) B. Tavasci, La Chimica e l'Industria (1941) 255—262.
- 3) H. G. Fisk und W. J. McCaughey Ohio State Univ. Engin. Expt. Sta. Bull. N 70 (1932)
- 4) J. W. Greig, Amer. Journ. Sci., 5th Ser., 13 (1927) 1—44
- 5) H. z. Strassen, Zement (1936) 218—221
- 6) H. E. Schwiefe und H. z. Strassen, Zement (1934) 511—514
- 7) W. C. Hansen und R. H. Bogue, Journ. Ame. Chem. Soc. 48 (1926) 1261—1267
- 8) M. D. Burdick, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 25 (1940) 475—488
- 9) K. Konopicky, Chemie der Erde (1940) 192—205
- 10) W. J. Crook, Journ. Amer. Ceram. Soc. 22 (1939) 322—334
- 11) K. Konopicky, Stahl und Eisen (1941) 53—63
- 12) N. L. Bowen u. J. F. Schairer, Amer. Journ. Sci. (5) 29 (1935) 151—217
- 13) Haase, Zeitschr. f. Krist. LXV (1927) 509
- 14) A. N. Winchell u. W. H. Emmons, The Microscopic Characters of Artificial Inorganic Solid Substances or Artificial Minerals (1931), New York, John Wiley & Sons, Inc. London: Chapman & Hall, Limited.
- 15) O. Krause u. W. Ksinsik, Feuerfest-Ofenbau, VII (1931) H. 12
- 16) H. S. Roberts u. H. E. Merwin, Amer. Journ. Sci., 5th Ser., 21 (1931) 145—57
- 17) H. z. Strassen, Fortschr. d. Min. Krist. u. Petrogr. (1936) 240—287
- 18) Passerini, Chem. Zbl. II (1930) 1190
- 19) E. Posnjak, Amer. Journ. Sci., CCXIX (1930) 67
- 20) K. Endell, Stahl u. Eisen 52 (1932) 759
- 21) J. B. Ferguson u. H. E. Merwin, Amer. Journ. Sci., CXCVIII (1919) 81
- 22) E. S. Larsen u. W. F. Foshag, Am. Miner., VI (1921) 143—148
- 23) K. Chudoba, Gesteinsbildende Mineralien (1932)
- 24) International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, International Research Council (1926—30)
- 25) E. S. Larsen and Berman, Microscopic Determination of the Nonopaque Minerals, U. S. Geol. Surv. Bull. 848 (1934)
- 26) A. N. Winchell, Elements of Optical Mineralogy (1927), New York, John Wiley & Sons, London. Chapman & Hall, Limited.
- 27) Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie (1936)
- 28) F. Trojer, Berg- und Hüttenmänn. Monatshefte (1947), H. 1/3
- 29) S. Solacolu, Zement (1934) n 40
- 30) F. M. Lea u. C. H. Desch, Die Chemie des Zements und Betons (1937), Zementverlag, Berlin-Charlottenburg 2
- 31) N. Sundius, Zschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 213 (1933) 343—352
- 32) Jander u. Hoffmann, Angewandte Chemie 4 (1933) 76—80
- 33) Colony-Snader, Columbia Univ. New York, USA., Dept. of Civil Engng., Bull. (1931)
- 34) B. Tavasci, Giornale di Chimica Ind. ed Aplic. (1934)
- 35) G. Assarsson, Zement 26 (1937) N 18, 19, 20
- 36) W. C. Hansen, L. T. Brownmiller u. R. H. Bogue, Amer. Journ. Chem. Soc., L. (1928) 396
- 37) K. Koyanagi u. T. Sudoh, Zement 28 (1939) 563—69
- 38) W. Jander u. J. Wuhler, Zement 27 (1938) 73—76 und 86—88
- 39) O. Andersen u. H. C. Lea, Journ. of the Washingt. Acad. of Sci 15 (1933) 338—351
- 40) A. Guttmann u. F. Gille, Zement 22 (1933) 383, 402
- 41) R. H. Bogue u. W. Lerch, Ind. and Eng. Chem. 26, 837 (1934)
- 42) V. Rodt, Zement (1934) 605—609
- 43) W. Eitel, Zement (1941) 83
- 44) B. Tavasci, Annali di Chimica Applicata 26 (1936) 7
- 45) H. O'Daniel, Zement (1941) Nr. 40
- 46) G. Seil u. Mitarb., Journ. Amer. Ceram. Soc. (1941) 1—41

Das basische Hängegewölbe

L. Hütter, Radenthein

(Allgemeines über die Entwicklung des basischen Gewölbes. Ergebnisse. Anforderungen. Vorteile. Entwicklungsstadien. Standardisierte Gewölbeform. Beschreibung des Hängestützgewölbes. Verlegungsmethode. Zugehörige Armierung. Rückblick. Literaturangaben)

Ausgehend von der Tatsache, daß der Betrieb und die Erhaltung industrieller Ofenanlagen eine sehr beträchtliche Post in den Gesteungskosten der erzeugten Waren darstellen, wurden den Erfahrungen und Erprobungen mit feuerfesten Auskleidungen durch den damit befaßten Betriebsmann besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Der Initiative des Steinerzeugers und Ofenbauers verdankt die Schwerindustrie wesentliche Fortschritte in der Bewährung und Wirtschaftlichkeit wärmetechnischer Konstruktionen. Es wird in nachfolgender Zusammenfassung versucht, das Kapitel der Entwicklung von basischen Gewölben, insbesondere bei SM-Ofen, zu beschreiben, technisch und historisch zu umreißen, um den Stand der Technik auf diesem Sektor zu fixieren.

Grundsätzlich muß vorweggenommen werden, daß jeder Stein eine ihm eigentümliche Konstruktion erfordert. Blinde Nachahmungen von Bauarten, die mit anderen Steinqualitäten oder bei verschiedenen Ofensystemen und -größen versucht wurden, haben fast immer negative Resultate gezeitigt. Dieser Grundsatz gilt auch in gewissen Grenzen für die Übertragung einer Bauweise auf andere Chrommagnetsteinarten. Es ist dies auch teilweise die Erklärung dafür, daß in einigen außereuropäischen Ländern das basische SM-Ofengewölbe noch nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen ist, obwohl alle Voraussetzungen, wie Rohstoffe und Anwendungsmöglichkeiten, dafür gegeben sind.¹⁾ Die Faktoren, die hier sicher von Belang sein werden, mögen in der anderen Zusammensetzung der Magnesite (zum Beispiel aus Meerwasser), der Chromerze, Ofengröße, Betriebspraxis und Schmelzverfahren zu suchen sein.

Im Stahlwerksausschuß-Bericht Nr. 106 des Vereines Deutscher Eisenhüttenleute werden von H. Wilhelm Zahlen über den örtlichen und zeitlichen Temperaturverlauf im Herdraum von SM-Ofen genannt, die uns besonders deutlich die Richtung zeigen, die der Entwicklung der feuerfesten Auskleidung gewiesen ist. Die Höchsttemperatur des Gewölbes etwa 1 Stunde vor dem Einlaufen der Charge betrug ca. 1720°. Die übrigen Ofenteile im Schmelzraum 1650°. Die mittlere Ofentemperatur während des Einsetzens ca. 1500°. Nach Umstellen des Gases werden Schwankungen der Gewölbetemperaturen von 20—45° gemessen. Die Flammentemperaturen bewegen sich in den Grenzen von 1700—1880°. Der Stahl selbst hatte im vorliegenden Falle 1550° beim

Abstich. Die Schlacke ca. 1580°. Aus diesen Zahlen ist die technische Perspektive für den Ofenbaustoff vor allem für das Gewölbe leicht zu erkennen. In der kritischsten Phase des Schmelzprozesses, also gegen Ende des Einschmelzens, muß bei Silikagewölben in den meisten Fällen die nicht genügende Feuerfestigkeit dieses Baustoffes konstatiert werden. Sowohl die genannte Temperaturhöhe als auch die Schwankungen, die in den verschiedenen Perioden des Schmelzbetriebes auftreten, bilden für den Spezialmagnetstein kein Problem. Die mangelnde Plastizität bei der vorliegenden thermischen Beanspruchung muß durch konstruktive Maßnahmen kompensiert werden. Diese diametral liegenden Aufgaben sind im basischen Hängegewölbe weitgehendst gelöst, wobei der leitende Gedanke, also höchste Wirtschaftlichkeit, seine volle Erfüllung gefunden hat.

Die in beiliegender Tabelle auszugsweise wiedergegebenen Haltbarkeitszahlen der Praxis auf unserem Kontinent sind wohllos aus einer über 600 RADEX-Zustellungen umfassenden Reihe von SM-Ofen herausgegriffen worden. Es zeigt sich, daß die in manchen Fällen festgestellten erhöhten Steinkosten gegenüber einer früheren Silika-Zustellung schon allein durch die reine Stundenleistungserhöhung beim RADEX-Ofen mehr als ausgeglichen wurden (Tafel 1).

Die bei gut durchkonstruierten Ofen mit basischen Hängegewölben erzielten Ergebnisse haben Einsparungen in den Kosten der Ofenstunde von 5 bis 15%, Brennstoffersparnisse bis 20% und durchschnittliche Leistungssteigerungen von 40% bei einer größeren Anzahl von früher mit Silika zugestellten SM-Ofen gebracht.²⁾

Das Hängegewölbe soll im wesentlichen folgende Forderungen erfüllen:

- Einfache Konstruktion,
- leichte Reparaturmöglichkeit,
- Bewegungsmöglichkeit der Steine,
- gute Isolation,
- Verhinderung eines raschen Verbrauches der Gewölbearmierung.

Sowohl die erste als auch die letzte Forderung müssen im Interesse des zugehörigen Tragsystems gestellt werden. Die übrigen Forderungen bedingen das Maß, das der Steinqualität und -form vorge-schrieben ist und beinhalten die Wünsche des Betriebsmannes.

TAFEL 1

Haltbarkeit von Radex-Ofen

				Schmelzen	Betrieb- wochen
1. Deutschland:					
Werk A	30 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		1335	= 60
	35 t Kaltgas-Ofen	2. Zustellung		1045	= 40
		3. Zustellung		1197	= 45
Werk B	40 t Kaltgas-Ofen	1. Zustellung		1334	= 50
		2. Zustellung		1179	= 56
		3. Zustellung		1187	= 54
Werk C	60 t Kaltgas-Ofen	1. Zustellung		1432	= 43
	45 t Kaltgas-Ofen	2. Zustellung		978	= 47
		3. Zustellung		1014	= 40
Werk D	55 t Kaltgas-Ofen	1. Zustellung		1170	= 52
Werk E	30 t Kaltgas-Ofen	1. Zustellung		994	= 43
				1048	= 48
2. Österreich:					
Werk A	30 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		1103	= 35
		2. Zustellung		1025	= 39
		3. Zustellung		1043	= 43
		4. Zustellung		1053	= 43
Werk B	25 t Generatorgas-Ofen			2352	= 88
Werk C	15 t Generatorgas-Ofen			1575	= 73
Werk D	30 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		1133	= 44
		2. Zustellung		1297	= 51
		3. Zustellung		1328	= 52
		4. Zustellung		1456	= 59
	30 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		1464	= 59
		2. Zustellung		1100	= 44
3. Tschechoslowakei und Polen:					
Werk A	25 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		1001	= 27
		2. Zustellung		1260	= 34
		3. Zustellung		1565	= 42
		4. Zustellung		1190	= 33
		5. Zustellung		1725	= 48
Werk B	35 t Generatorgas-Ofen			1105	= 38
Werk C	40 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		900	= 50
		2. Zustellung		970	= 52
Werk D	40 t Mischgas-Ofen			1341	= 60
Werk E	65 t Kaltgas-Ofen			889	= 39
4. Italien, Ungarn, Jugoslawien und Griechenland:					
Werk A	35 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		1438	= 55
		2. Zustellung		1868	= 84
Werk B	55 t Generatorgas-Ofen			1052	= 66
Werk C	35 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		1470	= 54
		2. Zustellung		1560	= 55
Werk D	6 t Ölgefeuerter Ofen			1610	= 52
Werk E	60 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		1242	= 51
		2. Zustellung		1216	= 76
Werk F	20 t Ölgefeuerter Ofen			1430	= 96
5. Schweden:					
Werk A	23 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		973	= 54
		2. Zustellung		1250	= 70
Werk B	20 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		1266	= 60
		2. Zustellung		1120	= 53
		3. Zustellung		1700	= 81
Werk C	35 t Generatorgas-Ofen			2193	= 105
Werk D	23 t Generatorgas-Ofen			1900	= 105
Werk E	45 t Generatorgas-Ofen	1. Zustellung		1083	= 54
		2. Zustellung		953	= 48
		3. Zustellung		962	= 48
Werk F	25 t Generatorgas-Ofen			1302	= 65
6. Frankreich und England:					
Werk A	45 t Generatorgas-Ofen			1604	= 73
Werk B	60 t Kippofen			988	= 67
Werk C	100 t Kaltgas-Ofen			623	= 48
Werk D	105 t Generatorgas-Ofen			709	= 60
Werk E	100 t Generatorgas-Ofen			659	= 58
Werk F	50 t Generatorgas-Ofen			840	= 48
Werk G	65 t Generatorgas-Ofen			815	= 55

Die Vorteile des basischen Gewölbes, die in der höheren Leistung und Wirtschaftlichkeit liegen, sind durch eine Reihe besonderer Entwicklungsstadien gekennzeichnet. Das freitragende Gewölbe mit Versteifungsrippen, das einfache Hängengewölbe, das abgestützte Gewölbe und das Hängestützgewölbe sind die einzelnen Etappen dieser Versuchsreihen.

Die charakteristischen Merkmale des basischen Gewölbes finden ihren äußeren Ausdruck durch die größere Druckfeuerbeständigkeit, das höhere Gewicht, das besondere Wärmeleit- und Ausdehnungsvermögen der Steine. Das höhere Gewicht ergab die Notwendigkeit, die für die Gewölbeverankerung dienenden Armierungsteile schon bestehender Ofen zu verstärken. Bei Silikagewölben ist durch das Zusammenrücken der Steine zu einem monolithischen Gebilde während des Ofenbetriebes eine besondere Gewölbeverankerung nicht unbedingt erforderlich. Anders ist dies bei basischen Gewölbesteinen. Die Erhaltung der vorgeschriebenen Gewölbeform ist hier aus Gründen der Haltbarkeit und Stabilität eine zwingende Notwendigkeit. Jedes nach einer Kreisbogenform verlegte Gewölbe verliert nach Wegnahme des Lehrgerüsts seine ursprünglich durch dieses bedingte Kreisbogenform und nähert sich infolge Absenkens mehr oder weniger einer Korbform, je nachdem das Gewölbe schwächer oder stärker eingespannt ist. Diese schon in kaltem Zustande auftretende Deformation ist durchaus unerwünscht und erfahrungsgemäß für die Haltbarkeit der Steine von großem Nachteil, aus welchem Grunde man dazu überging, solchen Deformationen durch Aufhängen einzelner Steinscharen vorzubeugen. Es hat sich aber gezeigt, daß im Laufe der Betriebszeit trotz Aufhängung der Versteifungsrippen Deformationen stattfinden. Dies erklärt sich daraus, daß das Gewölbe des SM-Ofens außer dem Angriff durch die Flammgase noch starken Beanspruchungen ausgesetzt ist, die durch Druckkräfte infolge des Eigengewichtes der Decke und durch Wärmespannungen infolge Temperaturschwankungen während der Betriebszeit hervorgerufen werden. Diese doppelte Beanspruchung verursacht naturgemäß eine schnelle Lockerung des Steinverbandes und einen starken Verschleiß der Steine, so daß das Gewölbe im allgemeinen nur halbso lange hält als das übrige Mauerwerk des Ofens. Der verschiedene Verschleiß, der in der Nähe der Widerlager am größten ist, bedingt eine starke Neigung zum Ausknicken des Gewölbes nach oben. Die Anwendung von Versteifungsrippen allein brachte nicht die erwarteten Ergebnisse (Bild 1).

Die in verschiedener Weise angeordnete Abstützung der Rippenscharen gegen die Ofenquerverankerung schaltete wohl im Augenblick dieses Gefahrenmoment aus, erzeugte aber unkontrollierbare hohe Druckkräfte, die wieder vorzeitiges Abspalten der degenerierten Steinschichten, Verbiegen und Reißen der Anker auslösten. Um diese schädlichen Druckkräfte möglichst ganz zu eliminieren, wurde das freitragende und abgestützte Ofengewölbe mit Versteifungsrippen ausgestattet und mit

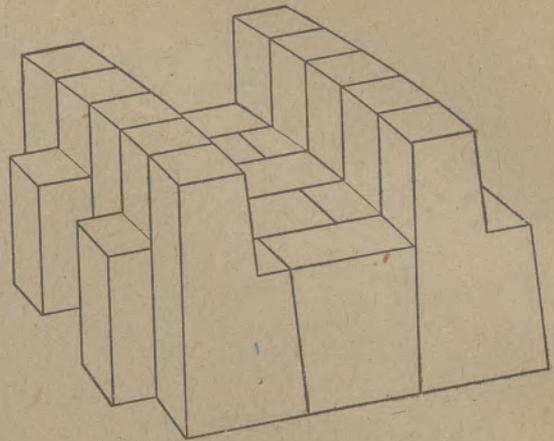


Bild 1
Gewölbe mit Versteifungsrippen

der schon bekannten Hängedekke kombiniert. Damit ist mit ein und derselben Konstruktion erreicht, daß die Gewölbesteine sowohl aufgehängt als auch abgestützt sind und die Bewegung des Steigens und Sinkens verhindert wird.

Die in der russischen Zeitschrift „Stahl“ von Professor L. P. Wladimirow und Ing. A. Schukin besprochene Gewölbebauweise charakterisiert eine extreme Auffassung ähnlicher Gedankengänge mit dem sogenannten Sektionsgewölbe, bei welchem in eine dem Gewölbestich entsprechende Eisenarmierung eine feuerfeste Ausfüllung eingeordnet ist, die auf diese Weise gestattet, unangenehme Deformationen zu begegnen, beziehungsweise einzelne Gewölbesektionen ohne Ofenstillstände auszuwechseln (Bild 2).

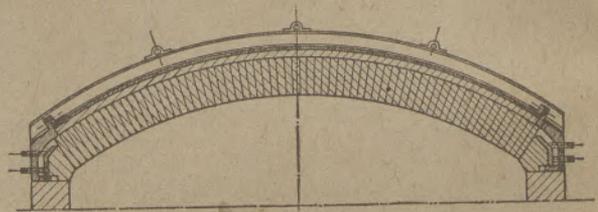


Bild 2
Sektionsgewölbe nach L. P. Wladimirow und A. Schukin

In ähnlicher Weise wollen verschiedene amerikanische Konstruktionen dieses Problem lösen, und es seien hier nur kurz das Ofengewölbe von J. W. Gates (Bild 3) sowie der Furnace Arch Holder von F. D. Halstead und Leon Andrews (Bild 4) erwähnt.

Alle diese Konstruktionen nehmen aber nicht in genügendem Ausmaße auf jene Kräfte Rücksicht, die zufolge des Eigengewichtes der Gewölbesteine und der Wärmeausdehnung derselben in Richtung der Stützlinie, also gegen die stehende Ofenarmierung,

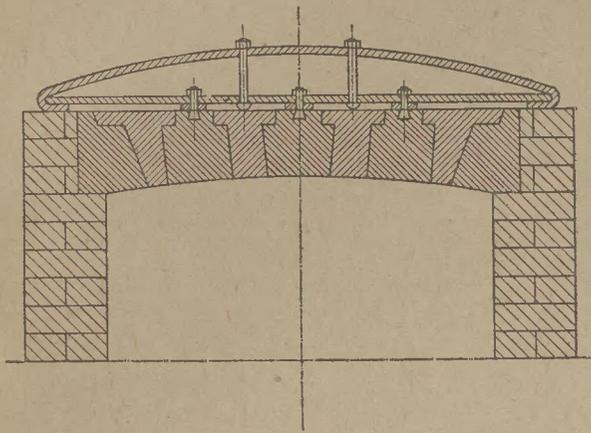


Bild 3
Ofengewölbe von J. W. Gates

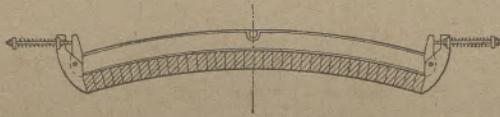


Bild 4
Furnace Arch Holder von F. D. Halstead und L. Andrews

wirken. Bei freitragenden Gewölben hat die bisher geübte Anordnung einer elastischen Einspannung der Gewölbewiderlager diesen Kräften einigermaßen Rechnung getragen. An diese Überlegungen knüpft E. Wecke, Dortmund, schon im Jahre 1935 mit seinen Arbeiten an, indem er von der Erkenntnis ausgeht, daß zufolge der verschiedenen Innen-, beziehungsweise Außentemperaturen des Gewölbes die Stützlinie mit zunehmender Erwärmung sich stets ändert. Die Anordnung des nachgiebigen, drehbaren und elastisch gelagerten Widerlagers erlaubt eine Fixierung der Stützlinie des Gewölbebogens und gestattet weiter, daß die Gewölbesteine stets mit der ganzen Fläche aneinanderliegen und Kantenpressung vermieden wird (Bild 5).

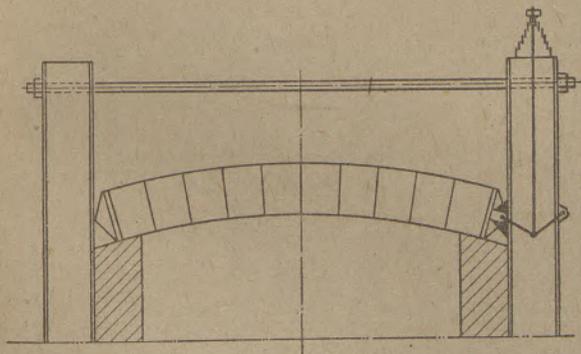


Bild 5
Elastisches Widerlager nach E. Wecke

Der rauhe Betrieb in den Stahlwerken und eine traditionsgebundene Einstellung des Stahlwerkers setzten der Verwirklichung solcher Ideen gewisse Grenzen, drängten aber gleichzeitig die damit befaßten Ingenieure zur Entwicklung von Konstruktionen, die einfach und billig, zweckbedingt und wirtschaftlich besonders dort angewendet werden konnten, wo geringe Material- und Zeiterfordernisse den Umbau schon bestehender Anlagen gestatteten. Der besonderen Initiative der Radentheiner Magnesitwerke verdanken wir eine Gewölbekonstruktion für Spezialmagnesitsteine, die durch mehrere hundert ihrer Anwendungsbeispiele bewiesen hat, daß das Hängestützgewölbe ein Begriff geworden ist. Gemeinsam mit dem Stahlwerksausschuß des Vereines Deutscher Eisenhüttenleute wurden seinerzeit Normen für die Dimensionierung der Chrommagnesit-Gewölbesteine ausgearbeitet, die allgemein auch in anderen Ländern Eingang gefunden haben (Tafel 2 und 3). Diese standardisierte Gewölbeform hat natürlich auch die Art der Verlegung der Gewölbesteine und deren Armierung weitgehend beeinflußt und zwangsläufig eine bestimmte Form des Hängestützgewölbes vorgeschrieben.³⁾

Im nachstehenden soll auf die Konstruktion des Radentheiner Hängestützgewölbes⁴⁾ etwas näher eingegangen werden, um damit auch den Stand der Technik auf diesem Gebiet, der für die europäische Industrie derzeit typisch ist, klar zu umreißen (Bild 6 und 7). Gleichzeitig sollen auch die gebräuchlichsten Termini technici Erwähnung finden.

Das aus Chrommagnesitsteinen gebildete Gewölbe wird grundsätzlich mit 65 mm breiten Querwölbern gebaut, die zum Teil als Versteifungsrippen und zum anderen Teil als tieferliegende Gewölbefelder, sogenannte Gewölbefurchen, ausgebildet sind. Die optimalen Stein- und Gewölbedimensionen sind charakterisiert durch zwei zu einer Rippe synchron gelegte 500 mm lange Hängesteine und mindestens vier, das Gewölbefeld ergebende 300 mm hohe Querwölber, die alternativ auch doppelkonisch bemessen und gegen die Rippenscharen gelagert sein können. Die aus statischen Gründen und im Interesse einer geringen Verzunderung der eisernen Aufhänge Teile notwendige große Rippenhöhe hat zwangsläufig die Ausnutzung derselben für Nachsetzsteine ergeben. Die Praxis hat komplizierte Rippenformate, vor allem eingekerbte Steine abgelehnt. Beide Arten der Gewölbescharen sind entsprechend der Gewölbeform gegen schwingend aufgehängte Armierungsplatten, sogenannte Widerlagerprofile, gelagert. Diese Widerlager sind elastisch abgestützt und können der wechselnden Richtung der Stützlinie nach dem Prinzip der Drehschwingung folgen. Das Ergebnis sind die immer satt aneinanderliegenden Steinflächen, beziehungsweise die Vermeidung jeder schädlichen Kantenpressung. Das Hängestützgewölbe ist demnach vollkommen unabhängig vom übrigen Ofenmauerwerk und es können die immer auftretenden unkontrollierbaren Bewegungen der senkrechten Wände des Ofens keinen gefährlichen Einfluß auf den wichtigsten Teil des ganzen Aggregats, dem Gewölbe, ausüben.

TAFEL 2

Standardisierte Steinformen für basische SM-Ofengewölbe.

1. Teil

Format	Bezeichnung	Kurzzeichen	Maße in mm				errechnet für 2mm Mauerputz	Rauminhalt dm ³	Gewichte bei			Bemerkungen
			a	b	h	L			γ=2,9	γ=3,0	γ=3,1	
	Normalstein	2	250	123	65		2,00	5,8	6,0	6,2		
	Verbandstein	2B	250	187	65		3,04	8,8	9,1	9,4		
	Plättchen	2-32	250	123	32		0,98	2,8	2,9	3,1		
	Strecker	2L	375	123	65		3,00	8,7	9,0	9,3		
	M60		119	110		6000	3,49	10,1	10,5	10,8	Herd- und Luftzuggewölbe	
	MB60		179	165			5,26	15,3	15,8	16,3		
	M50		121	110		5000	3,52	10,2	10,6	10,9		
	MK60		119	110		6000	3,59	10,4	10,8	11,1		
	MKB60		179	165			5,41	15,7	16,2	16,8		
	MK50		121	110		5000	3,62	10,5	10,9	11,2		
	Q61		115	110	300	65	6000	2,19	6,4	6,6	6,8	Querwölber mit Anfänger- oder Schlussstein für Herd- und Luftzuggewölbe
	Q62		117	110	375	65		2,76	8,0	8,3	8,6	
	Q63		118	110	450	65		3,33	9,7	10,0	10,3	
	Q51		116	110	300	65	5000	2,20	6,4	6,6	6,8	
	Q81		175	165	300	65		3,37	9,6	9,9	10,3	
	Q52		118	110	375	65		2,78	8,1	8,3	8,6	
	Q82		177	165	375	65		4,16	12,1	12,5	12,9	
	Q53		120	110	450	65		3,37	9,8	10,1	10,5	
<p>Ausführung mit Abschrägung für Schräggewölbe Kurzzeichen: A z.B. Q41A</p>	Q41		118	110	300	65	4000	2,22	6,4	6,7	6,9	Querwölber für Herd- und besonders für Luftzuggewölbe
	Q42		120	110	375	65		2,80	8,1	8,4	8,7	
	Q43		122	110	450	65		3,39	9,8	10,2	10,5	
	Q21		126	110	300	65	2000	2,40	7,0	7,2	7,4	
	Q22		130	110	375	65		2,92	8,5	8,8	9,1	
	Nachsetzstein	N7	67	65	125			2,34	6,8	7,0	7,3	
	Widerlagstein	WH3	300	135	450	98		9,40	27,3	28,2	29,2	für waagrechte Herd- und Luftzuggewölbe
	Widerlagstein	WH4	300	135	450	65		6,24	18,1	18,7	19,4	für waagrechte und schräge Herd- und Luftzuggewölbe
	Widerlagsteine	WL	250	67	350	65		3,80	11,0	11,4	11,8	Luftzuggewölbe
		WK1	250	135	233	65		3,04	8,8	9,1	9,4	Kammergewölbe
		WK2	250	50	233	65		2,50	7,3	7,6	7,8	

TAFEL 3

Standardisierte Steinformen für basische SM-Ofengewölbe.

2. Teil

Format	Bezeichnung	Kurzzeichen	Maße in mm				r errechnet für 2mm Mörtelfuge	Raum- inhalt dm ³	Gewichte bei:					Bemerkungen
			a	b	h	l			ρ_1 2,85	ρ_2 2,9	ρ_3 3,0	ρ_4 3,05		
	Ganzwölber	G6	80	50	375	150	650	3,66	10,4	10,6	11,0	11,2	Sonderganzwölber für Gaszuggewölbe	
		G9	71	50	375	150	900	3,40	9,7	9,9	10,2	10,4		
		G61	69	65	300	150	5000	3,07	8,5	8,7	9,0	9,2		
		G52	70	65	375	150		3,79	10,7	11,0	11,4	11,6		
		G53	71	65	450	150		4,60	13,7	13,3	13,8	14,1		
		G852	70	65	375	225		5,70	16,2	16,5	17,1	17,4	Gewölbeabschluss FKippöfen	
	Ganzwölber	2G52	91	39	250	123	196	2,00	5,7	5,8	6,0	6,1	Kammer-, Schlacken- und Gaszuggewölbe Din 1082	
		2G26	78	52	250	123	520	2,00	5,7	5,8	6,0	6,1		
		2G16	73	57	250	123	920	2,00	5,7	5,8	6,0	6,1		
		2G10	70	60	250	123	1550	2,00	5,7	5,8	6,0	6,1		
		2G6	68	62	250	123	2670	2,00	5,7	5,8	6,0	6,1		
		2G4	67	63	250	123	4065	2,00	5,7	5,8	6,0	6,1		
	Doppelganzwölber	4G52	91	39	250	250	196	4,06	11,6	11,8	12,2	12,4	Kammer-, Schlacken- und Gaszuggewölbe Din 1082	
		4G26	78	52	250	250	520	4,06	11,6	11,8	12,2	12,4		
		4G16	73	57	250	250	920	4,06	11,6	11,8	12,2	12,4		
		4G10	70	60	250	250	1550	4,06	11,6	11,8	12,2	12,4		
		4G6	68	62	250	250	2670	4,06	11,6	11,8	12,2	12,4		
		4G4	67	63	250	250	4065	4,06	11,6	11,8	12,2	12,4		
	Halbwölber	2H50	90	40	123	250	103	2,00	5,7	5,8	6,0	6,1	Gaszug-, Eingieß- Loch- und Abstich-Lochgewölbe	
		2H26	78	52	123	250	255	2,00	5,7	5,8	6,0	6,1		
		2H16	73	57	123	250	454	2,00	5,7	5,8	6,0	6,1		
		2H10	70	60	123	250	763	2,00	5,7	5,8	6,0	6,1		
		2H6	68	62	123	250	1312	2,00	5,7	5,8	6,0	6,1		
	Halbwölber	2A26	56	30	123	250	152	1,33	3,8	3,9	4,0	4,1	Sonderhalbwölber für Gaszuggewölbe	
		2L26	56	30	123	375	152	1,98	5,7	5,7	5,9	6,1		
		2A16	46	30	123	250	246	1,77	3,3	3,4	3,5	3,6		
		2L16	46	30	123	375	246	1,76	5,0	5,1	5,3	5,4		
		2A10	40	30	123	250	394	1,08	3,8	3,7	3,2	3,3		
		2L10	40	30	123	375	394	1,61	4,6	4,7	4,8	4,9		
	Pfeiler-Ecksteine	V2B	187	120	250	65		2,50	7,1	7,3	7,5	7,6	Vorderwandpfeiler	
		V2L	250	150	375	65		4,88	13,9	14,2	14,6	14,9		
		V2R	375	250	85	51		4,70	13,4	13,6	14,7	14,3		
	Halbwölber	T	70	60	200	500	1250	6,11	17,4	17,7	18,3	18,6	Türbogen	
	Widerlagsteine	2WN	250	123	65			1,87	5,3	5,4	5,6	5,7	Türbogen und andere Ofenteile	
		2WB	187	250	65			2,78	7,9	8,1	8,3	8,5		
		2WL	123	375	65			2,61	7,5	7,6	7,8	8,0		
	Spitzkeile	2S	132	65	250	123		3,03	8,7	8,8	9,1	9,3	Luft und Gaszug-Sohlen	
		2BS	132	65	187	250		4,60	13,7	13,3	13,8	14,0		Übergang vom Herz zur geneigten Vorder- bzw. Rückwand

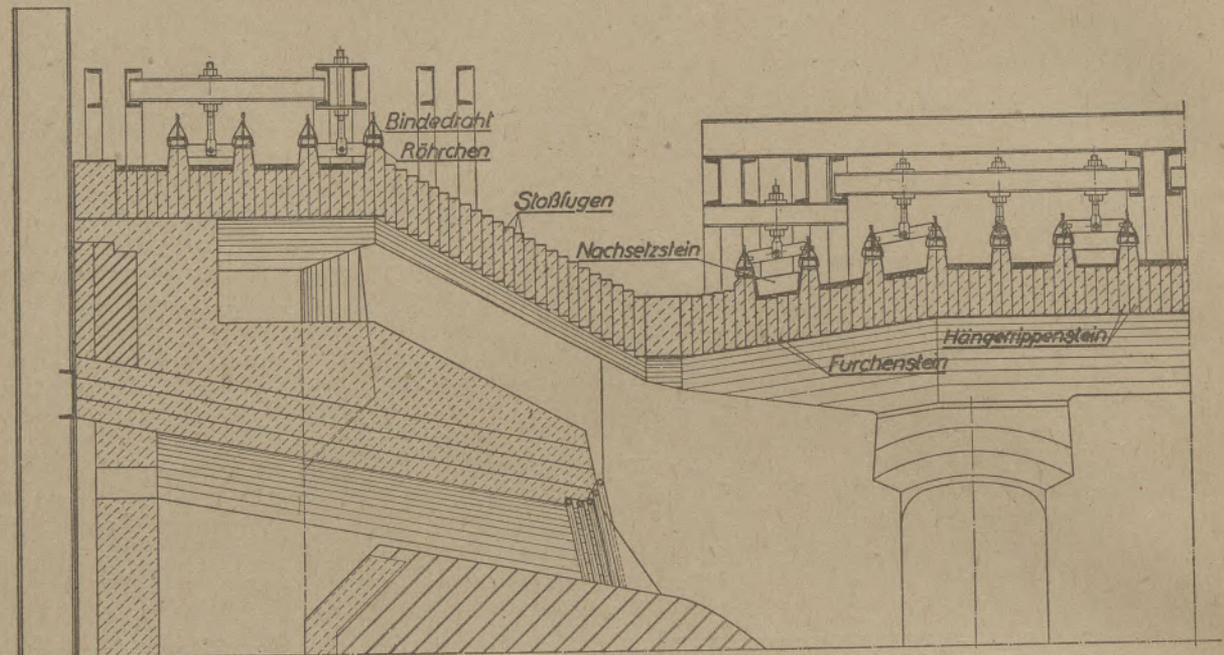


Bild 6 Radentheiner Hängestützgewölbe
Längsschnitt

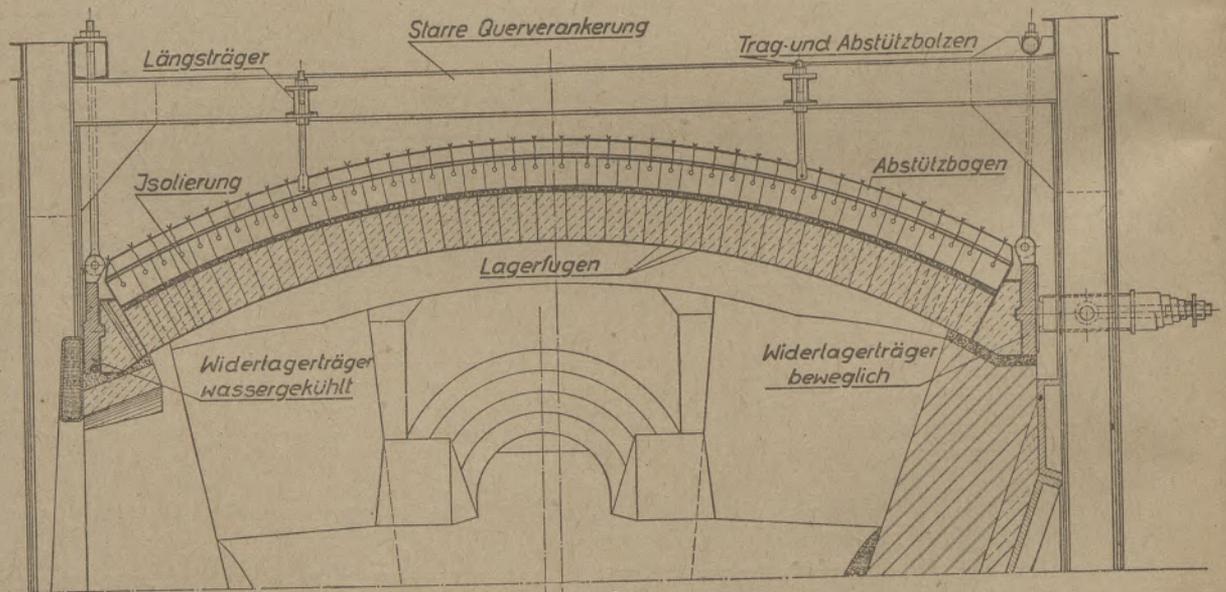


Bild 7 Radentheiner Hängestützgewölbe
Querschnitt

Auch das Ofenlängsprofil, welches aus strömungstechnischen und wärmewirtschaftlichen Motiven eine bestimmte Form vorschreibt, ist bei diesen Entwicklungsarbeiten kritischen Betrachtungen und daraus resultierenden Veränderungen unterzogen worden. Die Gewölbhöhe, aber auch die Neigung einzelner Gewölbepartien spielten bei solchen Überlegungen eine ausschlaggebende Rolle und fanden ihren erfolgreichen Ausdruck in der ver-

besserten Leistung des Ofens und höheren Haltbarkeit der Gewölbe und der anderen Ofenteile. Beim SM-Ofen ist auch die Form und Lage des sogenannten Führungsbogens von wichtigem Belang. Dieser Gewölbeteil, der im Schnittpunkt zwischen schrägem Herdgewölbe und Luftzuggewölbe liegt, kann zur Erreichung einer besseren Stabilität ausnahmsweise als Längswölberband ausgeführt sein und muß entsprechend seiner doppelten Aufgabe, die Flam-

mengase zu lenken und den Gewölbelängsschub vom Luftzug und Herdgewölbe abzufangen, genügend stark dimensioniert und eingespannt sein.

Wie schon erwähnt, sind die über den Gewölbefeldern herausragenden Rippenscharen zweckmäßig geformt und erfüllen wohl die wichtigste Absicht dieser Konstruktion. Sie bilden die Versteifung des Gewölbes in jenem Teil, wo eine unmittelbare Beeinflussung durch hohe Temperatur und Flammengase nicht mehr stattfinden kann. Sie sind hier luftgekühlt und erhöhen die bis zu einem gewissen Ausmaße günstige Kühlfläche des Gewölbes. Es ist aber auch möglich, zwischen den Rippenscharen eine einfache Isolierung der Gewölbefelder anzuordnen und somit zur Verminderung der Wärmeverluste beizutragen, so daß damit ein genau bemessenes Temperaturgefälle im Stein ohne den Nachteil stärkerer Infiltration erzielt werden kann. Einen der wesentlichsten Vorteile dieser Rippenform stellt aber sicherlich die Möglichkeit dar, 100 bis 120 mm hohe Nachsetzsteine einlegen zu können, die bei vorgeschrittenem Gewölbeverschleiß eine weitere Erhöhung der Haltbarkeit und Verlängerung der Ofenreise um zirka 200 Schmelzen ohne Ofenstillstand gewährleisten. Dieses Nachsetzen des Gewölbes wird erleichtert bei jener Ausführung der Rippensteine, die durch Anordnung von Aufhängelöchern und Abschrägung der Rippensteine dem doppelkonischen Nachsetzstein ein einwandfreies Auflager bieten. Die Verbindung der gelochten Rippensteine mit Hilfe von Bolzen und Drähten mit den nach der Gewölbeform gebogenen T-Profilen fügt die Gewölberippe und die Ofenquerarmierung zu einem starren Gebilde zusammen und zwingt die Wärmeausdehnung der Rippensteine ihren Weg in Richtung der elastisch eingespannten Gewölbewiderlager zu nehmen.

Wenn nun bei Inbetriebsetzung des Ofens darauf Rücksicht genommen wird, daß die fortschreitende Dilatation des Gewölbes auf immer gleichmäßig hohen Federdruck stößt, so ist die Gewähr dafür gegeben, daß unzweckmäßig hohe Drücke die Kanten der Steine an der heißeren Ofeninnenseite mehr als notwendig beanspruchen. Um diese Bestrebungen weiter fortzusetzen, werden in die Lagerfugen sämtlicher Gewölbesteine noch metallische Einlagen gegeben, die nicht nur gewisse elastische Eigenschaften besitzen, sondern auch zufolge ihres niedrigen Schmelzpunktes eine allmähliche Verfrüfung der Chrommagnetsteine verursachen. Diese Drahtgeflechte werden trocken ohne Mörtel eingelegt und sind imstande, eine elastische Übertragung des Gewölbedruckes zu ermöglichen, wobei der Zusammendrückbarkeit und geringen Härte dieses Materials bei hohen Temperaturen gewisse Bedeutung beigemessen werden kann. In den Stoßfugen, also in Ofenquerrichtung, hat sich zur Aufnahme der Längsdehnung und Verdichtung des Gewölbes das Einlegen von Blechstreifen besonders bewährt. Die Verlegung der Chrommagnetsteine mit Mörtel hat erfahrungsgemäß keine guten Ergebnisse gebracht; es kann sein, daß die zu hohe Feuerfestigkeit der bisher verwendeten Mörtelsorten

nicht die gewünschten Eigenschaften für die Aufnahme der Bewegungen bei Temperaturschwankungen hatte.

Die Anwendung der beschriebenen Konstruktion führte automatisch zur Schaffung einer vollkommen starren Armierung, das heißt einer fixen Verbindung der stehenden Armierung der Vorder- und Rückwand, gegen welche sich die Gewölbearmierung abstützt. Die hier erzielten baulichen Vorteile, die ein Verbiegen der Armierungsteile, aber insbesondere eine Wanderung des Ofens bei geneigter Rückwand ausschließen, geben die Gewähr, daß mit Hilfe der oben beschriebenen Konstruktion alle Bewegungen des Gewölbes, hervorgerufen durch das unterschiedliche Verhalten der Gewölbesteine, kontrollierbar in der Hand zu haben. Den geringen Relativbewegungen der Steine untereinander, wohl bedingt durch nicht erfaßbare Reibungskräfte, ist durch zusätzliche Anordnung von elastischen Einlagen, erfahrungsmäßigen Verlegungs- und Anheilmethoden, eine schädliche Wirksamkeit entzogen. Die richtige Bemessung der Feder und sorgfältige Behandlung derselben ist natürlich die Voraussetzung für das einwandfreie Funktionieren dieser Konstruktion, wobei die Feder in erster Linie als Indikator für den durch Wärmedehnung entstehenden zusätzlichen Gewölbedruck anzusehen ist.

Die Entwicklungsarbeiten des letzten Jahrzehntes auf dem Gebiet des Baues von vollständig basisch zugestellten Oberöfen und vor allem beim wichtigsten Teil dieser Ofen, dem Gewölbe, können als in ihrer bedeutendsten Phase abgeschlossen betrachtet werden. Die durch Verfechter verschiedener Ansichten gesammelten Ergebnisse sind durch empirisch ermittelte Erkenntnisse zu sinnreichen und ökonomischen Methoden in der Bauweise und Typisierung der basischen SM-Ofengewölbe gelangt. Der Vorsprung der europäischen Industrie auf diesem Sektor ist in seiner Ursache und Wirkung klar umrissen und die Praxis hat sich vom Experiment zu einer fast allgemeinen Anwendung der beschriebenen Bauart entschieden.

Literaturnachweis:

¹⁾ A. M. Morton, Pittsburgh, Steel Company, Blast Furnace and Steel Plant 1940. J. D. Sullivan, American Ceramic Society. Hite and Soler, Brick and Clay Record 1939. L. B. Lindemuth, Blast Furnace and Steel Plant 1941. Iron and Steel Institute of Metallurgical Association and Refractories Association of Great Britain, Sheffield, 1942. W. S. Tower, American Iron and Steel Institute 1943.

²⁾ Heger, Sonntag und Leineweber, Stahl und Eisen 1935, H. 10. M. Morawa, Stahl und Eisen 1935, H. 8. C. Kreuzer, Stahl und Eisen 1939, H. 36. A. Mund, Stahl und Eisen 1940, H. 25. E. Gnida, Stahl und Eisen 1942, H. 29. L. Hütter, Radex-Rundschau Nr. 2/1946.

³⁾ Bericht Nr. 396, 408 und 416 des Stahlwerksausschusses des VdEh.

⁴⁾ Öst. Pat. Nr. 160.892. Schwed. Pat. Nr. 11.934.

Die Kühlung des basisch zugestellten Siemens-Martin-Ofens

F. Bartu, Maerz-Ofenbau G. m. b. H., Millstatt

(Zweck der Kühlung, Unterschied in der Anwendung der Kühlung bei Silika und Radex, die heute üblichen Kühlelemente, Vor- und Nachteile der Kühlung, der Einfluß der Kühlung auf Brennstoffverbrauch und Leistung, die Kosten der Kühlung, allgemeine Richtlinien für den Bau der Kühlelemente und die Wasserführung, Verwertung der Kühlwärme, Anhaltzahlen über die Kühlverluste an basischen Siemens-Martin-Ofen.)

Seit der letzten eingehenden Behandlung dieser Frage durch G. Bulle¹⁾ haben sich mit der Einführung der basischen Steine und dem Fortschritt im Ofenbau manche Gesichtspunkte für die Anwendung der Kühlung geändert, so daß eine Zusammenfassung über den heutigen Stand gerechtfertigt erscheint.

Zweck der Kühlung.

Durch die Kühlung des Siemens-Martin-Ofens soll erreicht werden:

1. Eine Erhöhung der Haltbarkeit der feuerfesten Zustellung,
2. die Erhaltung bestimmter Ofenquerschnitte über die ganze Reise zur Sicherung guter Verbrennungsverhältnisse,
3. die Verwendung metallischer Bauelemente.

Die Kühlung ist ein Hilfsmittel des Ofenbauers, um die Haltbarkeit der einzelnen Ofenteile auf gleiche Zeitdauer abzustimmen. Die Art und das Ausmaß der Kühlung ist wesentlich vom gewählten Steinmaterial abhängig und daher für saure und basische Zustellung verschieden.

Der Unterschied in der Kühlung eines Silika- und Radex-Ofens.

Der Verschleiß der Silika-Auskleidung ist auf ein allmähliches Abschmelzen der Steine an ihrer Feuerseite zurückzuführen. Unter der Einwirkung von Schlacke und Flugstaub wird die Schmelztemperatur des Silika-Steines erniedrigt, so daß zumindest in der Fertigzeit an vielen Stellen des Oberofens die Innentemperatur des Futters höher liegt. An der Feuerseite der Steine bildet sich dann eine zähflüssige Schicht, die bei geringerem Temperaturgefälle im Mauerwerk so stark werden kann, daß sie abfließt, bei hohem Temperaturgefälle hingegen als dünner Film haften bleibt. Durch verstärkte Wärmeabfuhr läßt sich also diese gefährliche Grenzschicht sozusagen unschädlich machen oder ganz unterdrücken.

Anders liegen die Verhältnisse bei der basischen Oberofenzustellung. Die Feuerseite eines magnesischen Steines wird bei SM-Ofen-Temperaturen nie-

mals in einen zähflüssigen Zustand kommen, weshalb eine Erhöhung des Temperaturgefälles im basischen Mauerwerk nur einen unnützen Wärmeverlust verursachen würde. Hingegen bleibt der Chrommagnetstein im Siemens-Martin-Ofen mechanisch weniger widerstandsfähig als Silika und wird daher an gewissen Stellen des Ofens zweckmäßig durch eiserne Bauelemente gegen mechanische Beanspruchung geschützt. Als Beispiel die Brennerkopfkühlung: Mit Hilfe der Kühlung nach Rotter²⁾ kann beim Silika-Brennerkopf der Rückbrand vermieden werden. Es muß allerdings die gesamte Stirnfläche der Gas- und Luftzug-Mündung wassergekühlt sein (Bild 1 a), während beim Radex-Ofen nur die mechanisch hoch beanspruchte Gaszugmündung geschützt werden muß (Bild 1 b).

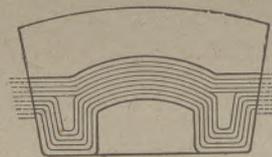


Bild 1 a

Kühlrohre am Silikakopf

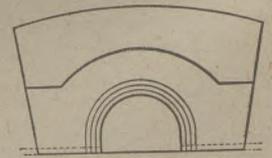


Bild 1 b

Kühlrohre am Radexkopf

Die Außenkühlung der schrägen Gas- und Luftzüge durch möglichst weitgehende Trennung und durch Verwendung schwachen Mauerwerkes konnte die Haltbarkeit der Silikaköpfe verbessern, bei basischer Zustellung bedeuten solche Konstruktionen aber nur Wärmeverwundung. Noch deutlicher tritt der Unterschied beim Herdgewölbe hervor: In Europa ist es üblich, das Silikagewölbe zur Verlängerung seiner Haltbarkeit, zumindest gegen Ende der Reise, zu kühlen, das Radexgewölbe hingegen wird isoliert. Beim basischen Ofen kommt die Wasserkühlung daher nur dort zur Anwendung, wo die feuerfeste Auskleidung gegen hauptsächlich mechanische Beanspruchung durch metallische Bauteile zu schützen ist, die Kühlung durch Wandableitung ist überflüssig geworden.

Die Kühlelemente am basischen Siemens-Martin-Ofen.

Am basischen Siemens-Martin-Ofen werden gekühlt:

Brennerkopf: Kühlrohre an der Gaszugmündung, Kühlung der Kaltgas- und Oldüsen, Kühlrohr an der Luftschachtmündung der Maerzöfen.

Türrahmen, seltener die Türen,

Widerlagerprofile über den Arbeitstüren (türbogenlose Konstruktion),

Türpfeiler in bestimmten Fällen,

Abschlußringe an Kippöfen,

Umsteuerorgane, insbesondere Schieber.

Die Ausführungsformen dieser Kühlelemente werden als bekannt vorausgesetzt.

Die Vor- und Nachteile der Kühlung.

Zur Beurteilung der Ofenkühlung sind die einzelnen Kühlelemente nach folgenden Gesichtspunkten zu bewerten:

1. Ersparnis an feuerfestem Material und Zustellungskosten (unmittelbarer Gewinn),
2. Vorteile aus einer höheren Schmelzleistung durch gleichbleibende Flammenführung (mittelbarer Gewinn),
3. Kosten des Kühlelementes und des Kühlmittels,
4. Kosten des erhöhten Brennstoffverbrauches, die jedoch im Regelfall durch die Vorteile der gleichbleibenden Flammenführung übertroffen werden.

Daß die Haltbarkeit der feuerfesten Zustellung durch sinngemäße Anwendung der Kühlung beträchtlich verlängert werden kann, ist bekannt. Es ist aber schwierig, diesen Vorteil in allgemein gültigen Zahlenwerten auszudrücken; die Verhältnisse sind von Werk zu Werk zu verschiedenen und vor allem die mittelbare Auswirkung der Kühlung auf die Haltbarkeit der Gesamtzustellung nicht einheitlich anzugeben. Durch die Kühlung der Gaszugmündung wird nicht nur der Steinverbrauch für den Brennerkopf selbst wesentlich vermindert, sondern bei haltbarem Brenner werden auch Gewölbe und Seitenwände weitgehend geschont. Der richtig gebaute Ofen soll über seine ganze Reise eine fast gleichbleibend hohe Stundenleistung aufweisen. Vergleichen wir damit den starken Leistungsabfall mancher Ofen mit fortschreitender Schmelzenanzahl, so wird klar, welche Vorteile durch gleichbleibende Flammenführung zu erzielen sind. Jedes Stahlwerk kann sich darüber selbst Rechenschaft ablegen.

In folgendem soll untersucht werden, welchen Einfluß der Wärmeentzug durch die Kühlung auf den Brennstoffverbrauch und die Stundenleistung haben kann und durch welche Maßnahmen die Kosten der Kühlung herabgesetzt werden können.

Der Einfluß der Kühlung auf Leistung und Brennstoffverbrauch.

Bei Beurteilung der Wertigkeit der Kühlverluste und der möglichen Auswirkungen auf Brennstoffverbrauch und Stundenleistung, sind die Kühlungen an

den einzelnen Ofenteilen getrennt und verschieden zu bewerten.

a) Die Kühlelemente am Mauerwerk des Herdraumes. Die Kühlwärme ist ein Teil der Übertragungswärme, also jener Wärmemenge, die sich aus dem Unterschied der zugeführten Brennstoffwärme (einschließlich fühlbarer Wärme) und aus der aus dem Arbeitsraum abziehenden Abgaswärme ergibt. Diese Wärmemenge wird vom Heizgasstrom durch Strahlung und Konvektion an die Heizflächen des Ofens übertragen; ihr Wert ist bei gegebener Brennstoffzufuhr konstant. Ebenso wie die Oberfläche des Schmelzgutes, wirkt auch die der Kühlkörper als Heizfläche, erstere als Nutzheizfläche, letztere als Verlustheizfläche. Hätte das Mauerwerk des Herdraumes keine Wand-, Lässigkeits- und Kühlverluste, so würde die gesamte Übertragungswärme als Nutzwärme in das Schmelzgut gehen. So aber geht ein Teil durch Wandableitung und Öffnungsstrahlung, sowie durch Kühlwärme verloren. Um seinen absoluten Wert verringert sich der absolute Betrag der Nutzwärme. Dieser durch die Kühlung zunächst verursachte Leistungsabfall wird aber, soweit sich die Kühlung innerhalb gewisser Grenzen hält, wettgemacht und überboten durch eine Leistungssteigerung auf Grund besserer Flammenführung. Der absolute Verlust durch Kühlwärme bleibt aber bestehen, das heißt die höhere Haltbarkeit wird immer mit einem gewissen Brennstoffverlust erkauft. Auf Grund der Hochwertigkeit der Übertragungswärme müssen für jede im Schmelzraum abgegebene Kalorie 2—2½ Kalorien am Ventil als Brennstoffwärme zugeführt werden. Wenn also beispielsweise für die Kühlung 5% des Gesamtwärmeaufwandes des Ofens verbraucht werden, so bedeutet dies einen Mehrverbrauch an Brennstoff von etwa 10—12% gegenüber dem idealen, ungekühlten Ofen. Dieser Prozentsatz und nicht die absolute Menge der verlorenen Wärme ist ausschlaggebend. Nicht der Ofen ist der beste, der die geringsten Kühlverluste hat, sondern der, für den das Verhältnis $\frac{q_K}{q_N}$ ein Minimum wird; die Wertzahl lautet q_K / t Stahl.

Die Kühlverluste stellen für jeden Siemens-Martin-Ofen einen sogenannten festen Verbrauch dar, der bei gegebener Ofenkonstruktion unabhängig von der Leistung ist. Je höher die Ofenleistung steigt, um so geringer wird der prozentuale Anteil der Kühlverluste. Die Anwendung basischer Steine ermöglicht eine Leistungssteigerung, ebenso die Beheizung mit höherwertigen Brennstoffen. Daher wird zum Beispiel ein Radex-Ofen mit Mischgas-Beheizung eine weit stärkere Kühlung vertragen, als ein generatorgasgefeuerten Silikatofen, oder umgekehrt, beim Hochleistungsöfen wird dieselbe Kühlung weniger fühlbar sein.

Das Verhältnis $\frac{q_K}{q_N}$, das möglichst klein sein soll, fällt mit steigender Ofengröße beträchtlich.

Die Nutzwärme ist der stündlichen Ofenleistung angenähert proportional und deshalb in Bild 2 als

Funktion der Ofengröße aufgetragen; sie steigt mit zunehmender Ofengröße beträchtlich. Die wärmeentziehende Oberfläche der Kühlelemente vergrößert sich aber nur wenig mit dem Schmelzgewicht und ist zum Beispiel beim 200-t-Ofen bei gleicher Art der Kühlung etwa das Doppelte gegenüber dem 20-t-Ofen. Bild 2, für das beispielsweise ein 20-t-Ofen mit $\frac{q_k}{q_N} = 20\%$ angenommen wurde, zeigt, wie sehr mit steigender Ofengröße die Kühlwasserverluste an Bedeutung verlieren.

In Amerika, wo die großen Ofeneinheiten bevorzugt werden, konnte daher in der Anwendung der Kühlung viel großzügiger verfahren und mehr an der althergebrachten Silikazustellung festgehalten werden.

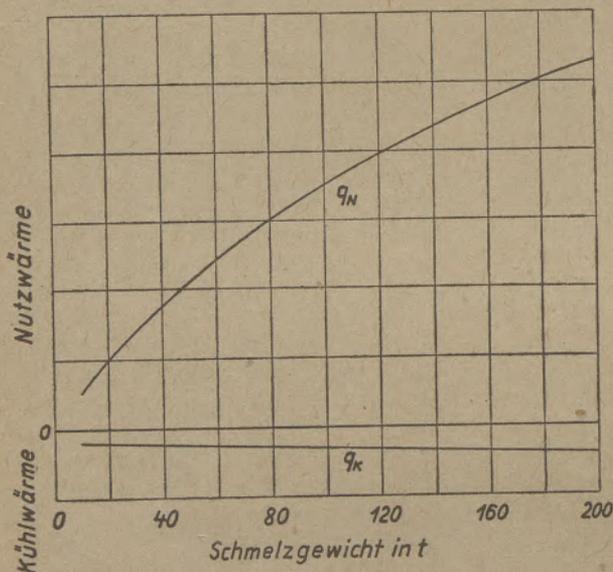


Bild 2 Nutzwärme und Kühlverluste in Abhängigkeit von der Ofengröße

Die Nichtbeachtung der verschieden starken Wirkung der Kühlung bei großen und kleinen Ofen hat manchmal zu schweren Mißerfolgen geführt, meist dann, wenn man versuchte, Kühlungen, die an großen Aggregaten erprobt und mit Erfolg verwendet wurden, auf kleine Einheiten zu übertragen, wie die wassergekühlte Hundehütte im Gaszug.

Die Kühlung bringt eine Verminderung der Ausgaben für das feuerfeste Material, hat aber einen Mehrverbrauch an Brennstoff zur Folge. Darum muß die Wirtschaftlichkeit einer Kühlung auch durch das Verhältnis Steinpreis : Brennstoffpreis mitbestimmt werden. In Ländern mit hohen Preisen für feuerfeste Steine und niedrigen für Brennstoffe (zum Beispiel Amerika), wird man eher geneigt sein, billige Wärme durch stärkere Kühlung zu verlieren, um damit teures feuerfestes Material einzusparen.

Gewisse Kühlflächen werden von der Außenwand beheizt, wie ein Teil der Türkühlrahmen und die wassergekühlten Flächen der Türen. Die Wertigkeit dieser Kühlwärme ist, sofern sie aus dem Herdraum stammt, nicht anders einzusetzen als die Kühlwärme direkter Strahlung ausgesetzter Flächen, sie bedeutet

aber keinen zusätzlichen Verlust. Nach den Feststellungen von Larsen und Grodner³⁾ entspricht der Wärmeaustausch zwischen Kühlelement und feuerfester Wand ungefähr der Strahlungsformel, das heißt die Berührung ist nicht so innig, daß die theoretische Forderung des Temperatursgleiches an der Berührungsstelle erfüllt wird. Der Vorteil äußerer Kühlelemente kann daher nur in der Erhaltung der Form liegen — beim Türkühlrahmen in der Vermeidung der Lässigkeitsverluste —, während zur Erzielung einer Kühlwirkung das Kühlelement vor oder in das Mauerwerk gesetzt werden muß.

b) Die Kühlelemente in den Gas- und Luftwegen. Wiederum anders ist die Wärmeabfuhr durch Kühleinrichtungen in den Gas- und Luftwegen, zum Beispiel in den schrägen Zügen, oder an den Schächten zu bewerten. Führt das Gas (durch Umsetzung in der Kammer) fein verteilten Ruß mit sich, so tritt auf der einströmenden Seite an blanken Kühlflächen sogleich ein Rußbelag auf, der durch seine starke Isolierfähigkeit eine weitgehende Verminderung der Wärmeabfuhr bewirkt. Auf der Abgasseite wird die betreffende Kühlfläche aber voll beheizt. Dieser Wärmeentzug der Rauchgase kann dann schädlich werden, wenn der Wasserwert der Abgase ohnedies niedrig ist, im Vergleich zum Wasserwert der vorzuwärmenden Medien, weil dann durch die Kühlwirkung eine zu weitgehende Herabsetzung der Vorwärmtemperatur eintreten kann. Bei Kaltgas- oder Ölöfen, mit dem großen Wärmeangebot an die Regeneratoren werden Kühlelemente in den Schächten (Kühlrahmen bei Silikazustellung) nicht nachteilig sein.

Die Kühlung der Umsteuerorgane hat den Zweck, absolute Dichtigkeit und Gasundurchlässigkeit zu sichern. Eine Änderung des Brennstoffverbrauches tritt bei geschlossenen Kühlelementen nicht ein, sie erfordern lediglich einen Mehrverbrauch an Kühlmitteln, der aber durch Nachschalten anderer Kühlelemente zum Großteil wieder ausgeglichen werden kann.

Die Kosten der Kühlung.

Die Kosten der Kühlung setzen sich zusammen aus den Ausgaben für die Kühlelemente und den Kosten des Kühlmittels (Wasser). Der Preis der Kühleinrichtungen, ausgenommen die manchmal teuren Abschlußrahmen an Kippöfen, ist im Vergleich zu anderen Werten verschwindend klein. Auch die Kosten des Kühlmittels sind im Verhältnis zum Wärmeverlust und den durch die Kühlung erzielbaren Ersparnissen gering. Der absolute Wert ist aber doch so groß, daß sich Maßnahmen zur Einschränkung des Wasserverbrauches lohnen, besonders dort, wo überhaupt nur beschränkte Wassermengen verfügbar sind. Beim Preis von S 0,015/m³ Wasser betragen die Kosten des Kühlmittels an einem Ofen mit 8 t Stundenleistung und einem Wasserbedarf von 100 m³/h S 0,187/t Stahl.

Der Verbrauch an Kühlwasser hängt unter sonst gleichen Verhältnissen vom baulichen Zustand der Ofen (schlecht gepflegte Türpfeiler lassen größere

Kühlflächen der Türrahmen frei) und vom Ausnützungsgrad des Wassers ab. Ein Maßstab für die Wasserausnutzung ist seine Temperaturerhöhung.

Aus Bild 3 geht hervor, daß der Kühlwasserverbrauch bei Temperaturerhöhungen von weniger als 15—20° erheblich ansteigt und daß durch eine Temperaturerhöhung von mehr als 30° nur noch verhältnismäßig geringe Wassereinsparung zu erzielen ist.

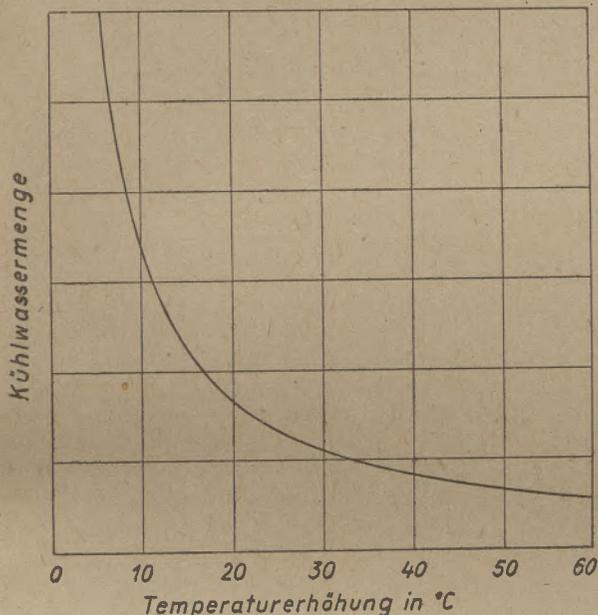


Bild 3. Kühlwasserverbrauch in Abhängigkeit von der Temperaturerhöhung beim Durchgang

Die mögliche Temperaturerhöhung des Kühlwassers hängt von der Höhe der Eintrittstemperatur und der zulässigen Austrittstemperatur ab, die durch den Reinheitsgrad des Wassers bestimmt wird. Leider steht nur wenigen Stahlwerken gereinigtes Wasser zur Verfügung. Nach Sothen⁴⁾ ist die Gesamthärte des Wassers nicht ausschlaggebend für dessen Eignung als Kühlwasser; auch der Gehalt an kolloidal gelösten Stoffen und feinen Schlämmen spielt eine Rolle, wobei diese Stoffe bei verschiedenen Kühlwassertemperaturen und bei Anwesenheit verschiedener Härtebildner verschieden zur Schlamm- und Steinbildung in den Kühleinrichtungen beitragen. Die Neigung bestimmter Kühlwassersorten zur Algenbildung soll bei Temperaturen von 50—55° C besonders stark sein.

Die Ablauftemperatur wird man bei gewissen Kühleinrichtungen (Türkühlrahmen) so einstellen, daß noch eine Reserve für eine spätere Erhöhung der Kühlwassertemperatur besteht, hingegen kann bei vollkommen freiliegenden Rohren (Gaszugmündung) die höchstzulässige Austrittstemperatur eingestellt, also der höchste Ausnützungsgrad erreicht werden.

Der Ofenbauer muß auf Grund seiner Erfahrungen und Beobachtungen immer wieder darauf hinweisen, daß der Wasserwirtschaft in Stahlwerken häufig zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird; Enthärtungs-

und Rückkühlanlagen mit einem geschlossenen Wasserkreislauf werden in manchen Fällen billiger als das bestehende, offene Kühlsystem sein.

Eine Herabsetzung der Kosten des Kühlmittels könnte an gewissen Einrichtungen dann erreicht werden, wenn es gelänge, die Kühlung auf jene Zeit zu beschränken, über die der zu schützende Ofenteil tatsächlich höher beansprucht wird (Gaszugkühlung nur auf der abziehenden Seite). Die Kühlung nach Terni⁵⁾ erfolgt nur auf der abziehenden Seite, auf der durch Kanäle des Kopfmauerwerkes kalte Abgase zugeführt werden. Die hierfür erforderlichen zusätzlichen Einrichtungen und die Schwierigkeiten der Reinhaltung dieser Kanäle heben aber den Vorteil der zeitweisen Kühlung wieder auf, so daß sich diese Ausführungsform nicht durchsetzen konnte. Für die basische Zustellung wäre sie ohnedies unangebracht.

Allgemeine Grundsätze für den Bau der Kühlelemente und für die Wasserführung.

Die Kühlelemente sollen möglichst einfach, mehrteilig und leicht auswechselbar sein. Einzelne Rohre sind betriebssicherer als Kühlkästen. Jeder Teil ist für sich regelbar und abschaltbar zu bauen.

Der Wasserzulauf soll unten, der Ablauf oben und so erfolgen, daß beim Füllen die Luft vollständig ausgetrieben wird und während des Betriebes entstehende Dampf- oder Luftblasen leicht entweichen können.

Die Abflußleitung oder der Ablauf sind so hoch zu führen, daß das Kühlelement stets mit Wasser gefüllt bleibt.

Die Abläufe sind auf möglichst wenige Stellen zusammenzuführen und übersichtlich anzuordnen, damit das heiße Wasser jederzeit kontrolliert werden kann. Die Regelung der Wassermengen muß einfach und übersichtlich sein.

Die Ablauftemperatur soll durch Stichproben kontrolliert werden; auch die durchfließende Menge muß leicht meßbar sein.

Reinigungsöffnungen für das Schlammablassen während des Betriebes sind an manchen Kühlelementen notwendig. Rohrschlangen können meist mittels Preßluft gereinigt werden (Anschlüsse vorsehen). An der Hauptzuleitung sind stets Reserveanschlüsse vorzusehen, damit jederzeit während des Betriebes eine zusätzliche Wasserentnahme möglich ist. Die Ableitungsrohre sind entsprechend größer als die Zuleitungsrohre zu bemessen, vor allem ist eine reichlich dimensionierte Sammelleitung vorzusehen. Das Schluckvermögen der Heißwassersammelleitung ist oft ungenügend, weil die Sammeltrichter und die Anschlußleitungen vielfach strömungstechnisch falsch ausgebildet werden.

Hochbehälter oder Reservepumpen müssen vorhanden sein, damit bei Stromausfall die Wasserzufuhr nicht unterbrochen wird.

Und, ein leider oft notwendiger Hinweis: an abgekühlten Ofen ist das Kühlwasser abzustellen!

Die Verwendung der Kühlwasser- abwärme.

Über die Verwendung des Kühlwassers als Warmwasser für Waschzwecke und für Raumheizung macht A. Schulze⁶⁾ genaue Angaben. Da die Austrittstemperatur meist etwa 60° beträgt, soll für Waschzwecke Kaltwasser zur Temperaturniedrigung auf 40° C beigemischt werden. Der Verbrauch des Waschwassers ist ein stoßweiser, daher die Einschaltung eines Speichers nötig. Der Verwendung des heißen Wassers für Raumheizungen wird, da es sich hierbei um einen kostenlosen Heizbetrieb handelt,

oft zu wenig Bedeutung beigemessen, sie sollte vor allem bei Umbauten oder Neuanlagen von Heizungen Berücksichtigung finden.

Abschließend werden Anhaltswerte über die Wärmeverluste durch die Kühleinrichtungen an basischen Siemens-Martin-Öfen gegeben (Zahlentafel 1). Unter Berücksichtigung des jeweiligen Aunützungsgrades des Kühlwassers läßt sich daraus der Wasserbedarf eines Ofens errechnen. Die Zusammenstellung soll aber auch die Möglichkeit eines Vergleiches geben, um festzustellen, wie die örtlichen Betriebsverhältnisse zum Mittelwert liegen.

Zahlentafel 1
Anhaltswerte über Kühlverluste an SM-Öfen

Kühlung	Kühlverlust
Brennerkopfkühlung	
1"-Rohr freiliegend, je nach Gaszugquerschnitt (bei Rohren innerhalb des Gaszuges etwa $\frac{1}{3}$ weniger)	27.000— 37.000 Kcal/h
1"-Rohr im Mauerwerk der Zunge	8.000— 10.000 "
Hundehütte bei Maerzöfen, nicht ausgemauert	300.000—350.000 "
1½"-Rohr an der Luftschachtmündung bei Maerzöfen	15.000— 20.000 "
1 Koksgasdüse, je nach Düsendurchmesser und Einbauart	30.000— 55.000 "
1 Karburierungsdüse für Öl	25.000— 30.000 "
1 Türrahmen, glatt, ohne Wulst, normale Schenkeldicke,	
bei kleineren Öfen	100.000—200.000 "
bei großen Öfen	150.000—250.000 "
(Diese Zahlen können bei mangelhafter Ofenpflege weit überschritten und Verluste von über 350.000 Kcal/h erreicht werden)	
1 wassergekühlte Tür	45.000— 55.000 "
1½"-Rohr im Türpfeiler, je nach Pfeilerbreite und Verschleiß	10.000— 50.000 "
1 Widerlagerbalken über 1 Arbeitstür freiliegend, je nach Verschleiß des Gewölbes	30.000— 50.000 "
4 Abschlußrahmen bei Kippöfen	300.000—500.000 "
1 Schieber der Umsteuerorgane	30.000— 40.000 "

Literaturnachweis:

1) Mitt. Stahlw. Aussch. Stahl und Eisen 47 (1927) S. 41—52 und 85—90.

2) DRP 417.573 (Stahl und Eisen 46 [1926] S. 307).

3) Stahl und Eisen 49 (1929) S. 1022.

4) Stahl und Eisen 53 (1933) S. 85.

5) DRP 565.738 und Stahl und Eisen 55 (1935) S. 882 bis 889.

6) Mitt. Wärmestelle VDEh 113.

Neuartige Auskleidung von Dreh- und Trommelöfen

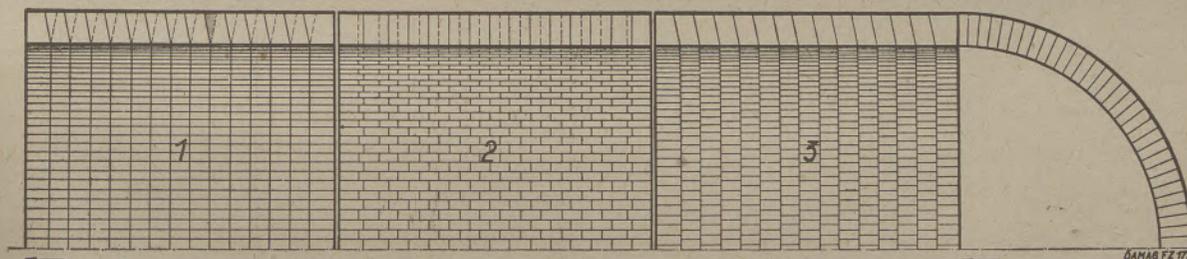
R. Maurer, Radenthein

(Radex-Schrägwölber, die Entwicklung ihrer Form, ihre Vorteile, Einbau und Normung)

Die Verfestigung der Auskleidung von Dreh- und Trommelöfen und Sicherung ihres Verbandes war das Ziel zahlreicher, oft kompliziert gestalteter Steinformen, die teils aus konstruktiven Gründen, teils wegen Schwierigkeiten der Erzeugung und ihrer Empfindlichkeit bei Behandlung und Betrieb den ihnen zgedachten Zweck nicht erfüllten. Ein- und ausspringende Nuten, Kanten, Ecken, Nasen, Zapfen mit und ohne Armierung sollten den innigeren Steinverband herbeiführen und das Herausfallen einzelner Steine verhindern. Vielfach waren sie nur für die Anwendung von vereinzelt Spezialfällen gedacht, die eine allgemeine Anwendung für Gewölbe nicht zuließen. Jedoch keine dieser Steinformen verfolgte und erfüllte den Zweck, die durch die Wärmedehnung und wie bei Drehrohröfen durch den Schub der Gewichte der Ausfütterung und der bewegten Massen in der Achsrichtung auftretenden Kräfte zu transformieren und zur Verfestigung und erhöhten Sicherung der Futtergewölbe heranzuziehen.

Dimension erlangen können, wie sie bei den auf mechanischem Wege hergestellten Gegenständen zu erreichen ist. Es ergeben sich daher stets Steine unterschiedlicher Stärke, deren Kanten als Hebelauflager für die an den überliegenden Steinen angreifenden Umfangskräfte wirken. Das dadurch entstehende Biegemoment kann zu einer Überbeanspruchung der Steine an diesen Stellen führen. Diesem Umstand war durch Ausschaltung des Hebelarmes für den Kraftangriff zu mindestens an den durch die hohen Temperaturen zuhöchst beanspruchten Teilen der Futtersteine zu begegnen.

Andererseits sollte jedoch die Verbandbauweise, die sich bei dem verhältnismäßig kleinen Steinformat, das durch die Eigentümlichkeiten des Magnesitmaterials und seiner Formung bedingt ist, am besten bewährt hat, beibehalten werden. Dies wird durch die Schrägwölberform in glücklicher Art dadurch gelöst, daß die Scharen abwechselnd mit Neigung dem Ofeneinlaß und dem Ofenauslaß zu eingebaut werden. Damit ergibt sich, wie aus beistehender Abbildung



Mit dem sogenannten Radex-Schrägwölberstein*) wurde eine Lösung gefunden, die diese gestellten Aufgaben in einfacher und zweckmäßiger Weise erfüllt. Diese Steine haben die Form eines Parallelogramms oder Raute wie Steine für Konusauskleidungen, die sich stets durch hohe Haltbarkeit auszeichnen und deren Form deshalb auch auf Steine für die Auskleidung zylindrischer Öfen übertragen wurde.

Bei den normalerweise im Verband gemauerten üblichen Rechtecksteinen zeigten sich an den Stoßstellen der vorhergehenden Schar häufig Risse. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, daß die Steine als keramische, durch Brennprozesse gegangene Erzeugnisse niemals die hohe Genauigkeit der

Teil 1, zu ersehen ist, daß die Steine an der höchstbeanspruchten feuerseitigen Oberfläche Stein auf Stein liegen und wie in Ringbauweise zugestellt erscheinen, während an der kühleren und daher weniger beanspruchten Mantelseite der Verband bestehen bleibt. Wie das schraffierte Dreieck andeutet, ist also feuerseitig der Hebelarm und somit das Biegemoment gleich Null, die erst allmählich mit fortschreitender Abnutzung des Futters zunehmen. Wie Teil 3 der Abbildung zeigt, lassen die Schrägwölber auch die Ringbauweise zu. Teil 2 der Abbildung zeigt zum Vergleich den Einbau im Verband mit den bisher üblichen normalen Rechtecksteinen.

Bei den Schrägwölbern stützen sich die einzelnen Steine nicht nur an den durch die Kreisform des Ofenquerschnittes bedingten Keilflächen, sondern zusätzlich auch an den durch die Rautenform der Steine geschaffenen schiefen Flächen. An diesen Flächen werden sowohl die Schwerkraft als auch die in Achsrichtung wirkenden Kräfte in ihre Komponen-

*) Deutsches Reich Nr. 734.184; Italien Nr. 3453; Schweden Nr. 3989/42; Ungarn Nr. 12.640/42; Belgien Nr. 345.928; Frankreich Nr. 469.550.

ten zerlegt, von denen die senkrecht auf die Flächen wirkende Komponente durch die vermehrte Reibkraft ein glattes Herausfallen der Steine oder von Bruchstücken derselben nicht zuläßt und ein Kippmoment veranlaßt, das eher zu einem Verklemmen der Steine oder von Bruchstücken derselben an ihrem Platze führt.

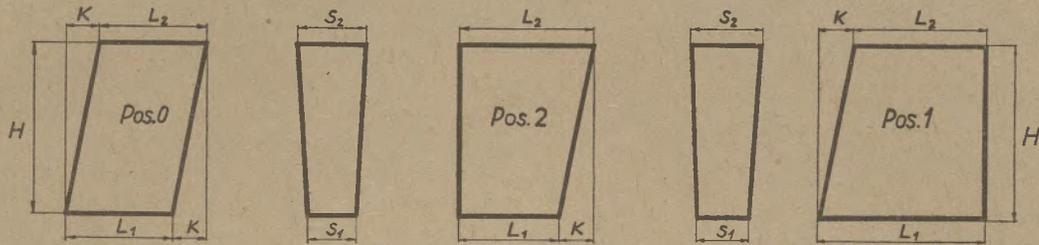
Die Schrägwölber werden somit ihrem Zwecke der vermehrten Verfestigung und Sicherung der Gewölbeeinbauten in einfachster und zweckmäßigster Form gerecht. Sie sind ohne empfindliche Ein- und Vorsprünge, sind ebenso leicht herzustellen wie die normalen Keilsteine und ebenso unempfindlich in der Behandlung wie diese. Die Schrägwölber wurden vom Werk Radenthein nach den gleichen Grundsätzen wie die üblichen Keilsteine genormt und können gegebenenfalls auch mit diesen zusammen verwendet werden. Sie sind ebenso wie die normalen Keilsteine auf dem sogenannten Kombinationsprinzip aufgebaut, das heißt die Keilform der Steine entspricht bestimmten Grenzdurchmessern. Die dazwischen liegenden Durchmesser werden durch Mischen der Keile der nächstliegenden oberen und unteren Grenzdurchmesser in bestimmtem, rechnerisch ermittelbarem Verhältnis hergestellt. Dadurch ergibt sich der wesentliche Vorteil gegenüber der auf den Durchmesser genau berechneten Keilform, daß jede Behaarbeit entfällt, die sonst zufolge der Toleranzunterschiede in den Steindimensionen und der Unregelmäßigkeiten des Ofenmantels nicht zu vermeiden ist. Ergibt sich beim Einbau, daß die Steine nicht mehr richtig zu liegen kommen, so wird beim

Kombinationsprinzip durch einfachen Keilwechsel ohne Behauen die richtige Steinlage leicht wiederhergestellt. Nebenstehende Tabelle zeigt die Steinformen und -dimensionen der werksgenormten Schrägwölbersteine des Werkes Radenthein. Position 0 gibt den gewöhnlichen Schrägwölber-Futterstein wieder, Positionen 1 und 2 die Schrägwölber-Endsteine, die zum Abschluß an den Schußenden dienen. Die Steine werden mit 160, 180, 200 und 220 mm Steinhöhe erzeugt und sind für die Grenzdurchmesser von ungefähr zwei, beziehungsweise vier Meter berechnet. Dies kommt auch in den Positionsnummern zum Ausdruck, bei denen die erste Ziffer den Durchmesser in Meter, die folgenden zwei Ziffern die Steinhöhe in Zentimeter und die vierte Ziffer die Steinform bedeuten. Für das Schließen des Futterringes sind schwächer dimensionierte Schlußsteine vorgesehen. Ihr Einbau geschieht in vollkommen gleicher Art wie bei den normalen Keilsteinen, ohne und mit Isolation bei Verwendung von Rippensteinen für die feste Verbindung von Radex- und Isolationsschalen. In der Praxis hat sich gezeigt, daß sich die Schrägwölber ebenso leicht vermauern lassen und den Unebenheiten des Ofenmantels besser anschmiegen als die normalen Keilsteine.

Zusammenfassend soll erwähnt werden, daß diese Neuerung auf dem Gebiete der Drehofenzustellungen in der Praxis Eingang und Anerkennung gefunden hat. Die erzielten Ergebnisse haben die Richtigkeit der oben beschriebenen Überlegungen bewiesen.

Radex-Schrägwölber

Österreichisch Amerikanische Magnesit A.G.
Radenthein, Kärnten



Pos. Nr.	Benennung	Steinmaße in mm							Stein-		Grenzdurchmesser mm
		H	S ₁	S ₂	L ₁	L ₂	K	S _m	Inhalt dm ³	Gewicht kg	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2160	Schrägwölber 0.	160	63	76	125	125	28	69'5	139	4'03	1932'30
2161	Endstein 1.				155	127			157	4'56	
2162	Endstein 2.				155	183			187	5'44	
4160	Schrägwölber 0.		67	73	125	125		70	140	4'06	
4161	Endstein 1.				155	127			158	4'59	
4162	Endstein 2.				155	183			189	5'48	
3163	Schlußstein 0.		50	58	125	125		54	108	3'13	
3164	Schlußendst. 1.				155	127			122	3'54	
3165	Schlußendst. 2.				155	183			146	4'23	
2180	Schrägwölber 0.	180	63	78	125	125	315	70'5	159	4'60	1932'00
2181	Endstein 1.				155	123'5			177	5'15	
2182	Endstein 2.				155	186'5			216	6'26	
4180	Schrägwölber 0.		67	74	125	125		70'5	159	4'60	
4181	Endstein 1.				155	123'5			177	5'13	
4182	Endstein 2.				155	186'5			216	6'27	
3183	Schlußstein 0.		50	59	125	125		54'5	123	3'56	
3184	Schlußendstein 1.				155	123'5			137	3'97	
3185	Schlußendstein 2.				155	186'5			167	4'85	
2200	Schrägwölber 0.	200	63	79'5	125	125	35	71'25	178	5'17	1987'87
2201	Endstein 1.				155	120			197	5'71	
2202	Endstein 2.				155	190			245	7'10	
4200	Schrägwölber 0.		67	75	125	125		71	178	5'15	
4201	Endstein 1.				155	120			196	5'68	
4202	Endstein 2.				155	190			245	7'09	
3203	Schlußstein 0.		50	60	125	125		55	138	3'99	
3204	Schlußendstein 1.				155	120			152	4'40	
3205	Schlußendstein 2.				155	190			189	5'49	
2220	Schrägwölber 0.	220	63	81	125	125	385	72	198	5'74	2041'11
2221	Endstein 1.				155	116'5			216	6'27	
2222	Endstein 2.				155	193'5			275	7'97	
4220	Schrägwölber 0.		67	75'5	125	125		71'25	196	5'68	
4221	Endstein 1.				155	116'5			213	6'19	
4222	Endstein 2.				155	193'5			273	7'90	
3223	Schlußstein 0.		50	61	125	125		55'5	153	4'43	
3224	Schlußendst. 1.				155	116'5			167	4'83	
3225	Schlußendst. 2.				155	193'5			212	6'15	

Radenthein, 1. Jänner 1947

DRP N^o 734 184, etc.

ÖAMA 6 FZ 154

Die Maße verstehen sich mit den üblichen Toleranzen.

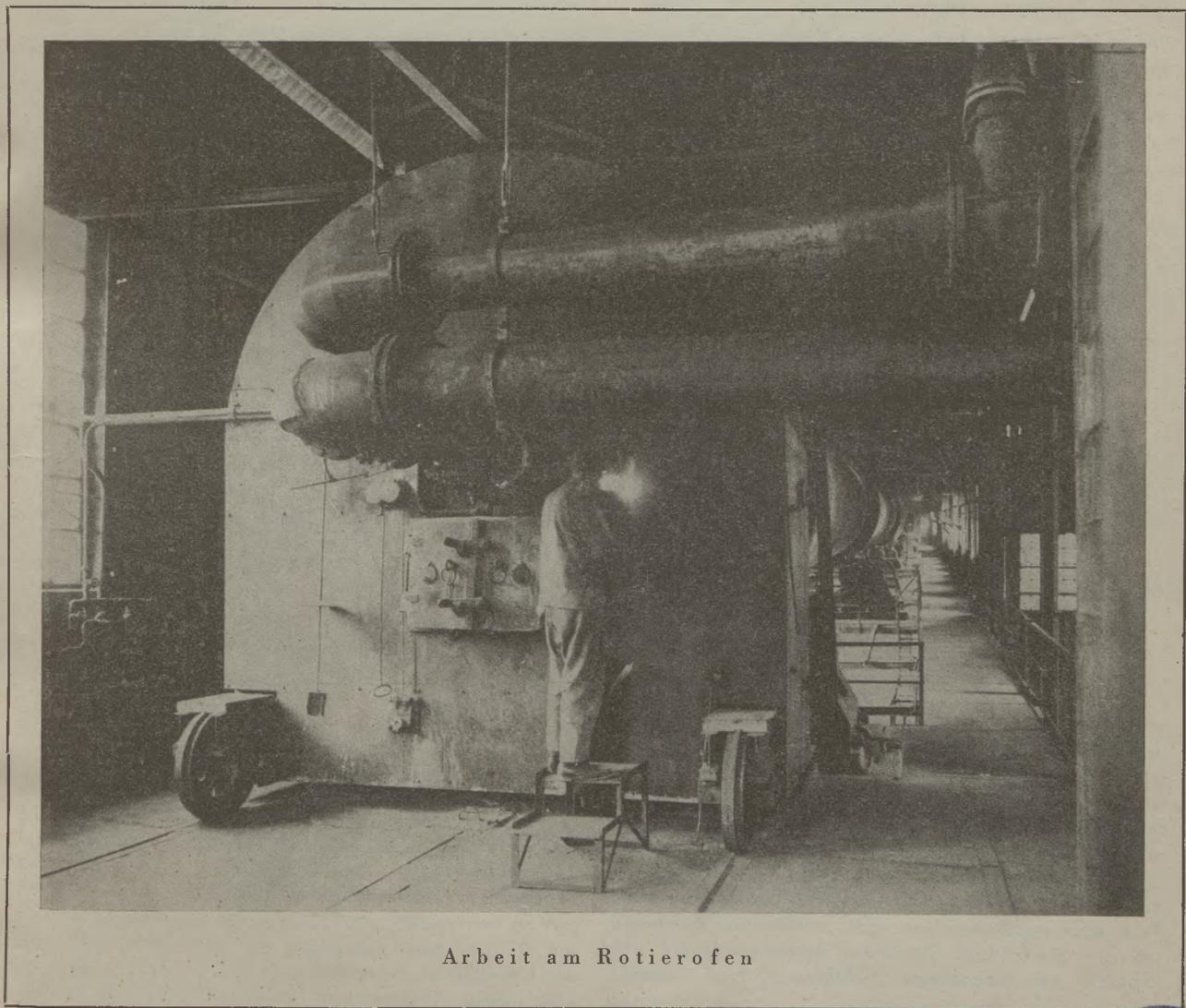
RADDEX

RUNDSCHAU

HERAUSGEGEBEN VON DER ÖSTERREICHISCH-AMERIKANISCHEN MAGNESIT A. G.

HEFT 3

RADENTHEIN, IM OKTOBER 1947



Arbeit am Rotierofen

Sauerstoffverwendung beim Herdfrischverfahren *Von C. Schwarz, Salzburg*

Elektronenmikroskopische Untersuchungen des
Sintervorganges von Magnesiumoxyd *Von F. Kahler, Radenthein*

Über das freie CaO beim Portlandzementklinker *Von F. Trojer und K. Konopicky,
Radenthein*



Sauerstoffverwendung beim Herdfrischverfahren.

Von C. Schwarz, Salzburg

(Übersicht über die Entwicklung der Verwendung von reinem Sauerstoff beim Herdfrischverfahren. — Brenner für Sauerstoffzusatz bei Koksofengas- und Ölbeheizung. — Großversuche in USA und Kanada mit Öfen von bis zu 180 t Fassungsvermögen. — Theoretische Untersuchung des Arbeitens mit zusätzlichem, kaltem Sauerstoff als Ersatz für vorgewärmte Verbrennungsluft an Hand von Wärmeinhalt-Temperaturschaubildern. — Folgerungen für den praktischen Betrieb und Vergleich der theoretischen Erkenntnisse mit den Versuchsergebnissen.)

Seitdem Sauerstoffanlagen mit einer Leistung von 5000 bis 10.000 Nm³O₂/h gebaut werden, ergeben sich Herstellungskosten von umgerechnet etwa 0,6 amer. Cents/Nm³ bei der Erzeugung von praktisch 98⁰/oigem Sauerstoff und etwa 0,4 Cents/Nm³ bei dem Arbeiten auf 80⁰/oigem Sauerstoff, wenn der Betrieb auf rein elektrischen Antrieb abgestellt und die Kilowattstunde mit 0,8 Cents gerechnet wird*). Dabei ergibt sich anteilmäßig der Stromverbrauch zu 64⁰/o und der Kapitaldienst zu etwa 13⁰/o (1). Unter diesen Umständen war das Feld für die Verwendung des Sauerstoffs in metallurgischen Betrieben frei.

Bereits im Jahre 1923 erschien eine Arbeit von F. W. Davis (2), die sich mit den Voraussetzungen und Folgen der Verwendung von Sauerstoff auseinandersetzt. Als Voraussetzung wurde schon damals die Schaffung von Steinen höherer Temperaturbeständigkeit erkannt, die heute durch Chrommagnesit (zum Beispiel Radex-E) weitgehend erfüllt ist, und als Folge Brennstoffersparnisse und Verkürzung der Schmelzzeiten im Siemens-Martin-Ofen vorausgesagt. Es erschienen dann in rascher Folge die Arbeiten von Kirby (3), der als erster auf die Verwendung von Sauerstoff für die Beheizung von Siemens-Martin-Öfen mit reinem Hochofengichtgas hinwies. Brüninghaus (4) und R. Schenk (5) griffen im Jahre 1925 das Problem in Deutschland auf, ohne über die günstige Beurteilung auf theoretischer Grundlage hinauszukommen.

Im selben Jahre machte bereits J. Haag auf der Gutehoffnungshütte Oberhausen Versuche mit dem Verblasen von Thomasstahl im 25-t-Konverter auf betriebsmäßiger Basis (6), die mit einem vollen Erfolg endeten. Bald darauf (1930) baute die Maxhütte in Rosenberg eine Sauerstoffanlage für ihr Thomaswerk, die Sauerstoff von 45⁰/o O₂ lieferte. Dieser wurde vor dem Konverter, der ein Chargengewicht von 10 bis 11 t faßte, dem Gebläsewind zugesetzt, so daß die Luft auf 27 bis 31⁰/o Sauerstoff angereichert wurde. Genauere Untersuchungen über die Arbeitsweise auf der Maxhütte wurden im Jahre 1936 und 1937 von Roeser (7) durchgeführt.

*) Die Preise sind umgerechnet aus deutschen Vorkriegspreisen, wobei ein amer. Cent zu 2,5 Reichspfennig gesetzt wurde.

Während man also beim Windfrischverfahren schon sehr bald zu einer Anwendung des Sauerstoffs im laufenden Betrieb gelangte, wurden erst 1939 Versuche von Bulle (8) in einem kleinen Trommelofen zur praktischen Klärung des Problems der reinen Hochofengasfeuerung im Martin-Ofen mit vorgewärmter Luft durchgeführt. Diese zeigten, daß das Schmelzen und Fertigmachen mit Hochofengas ohne weiteres möglich ist, sowohl wenn man mit vorgewärmtem Hochofengas — 630 bis 720⁰ C — und kaltem, reinem Sauerstoff arbeitet, als auch bei Vorwärmung des Hochofengases und der Luft auf 760 bis 860⁰ C und gleichzeitiger Anreicherung auf rund 38⁰/o Sauerstoff. Für die Berechnung der Wirtschaftlichkeit waren die Abmessungen — rund 100 kg Einsatz — allerdings zu klein.

Neuerdings wurden amerikanische Versuche an ölgefeuerten 180-t-Öfen der Steel Company of Canada von E. G. Kopecky (9) veröffentlicht. Die ersten Versuche wurden 1942 gemacht. Sie fanden ihre Fortsetzung erst 1946.

Die Vorteile der Verbrennung des Heizgases mit angereicherter Verbrennungsluft sind:

1. Höhere Flammtemperatur.
2. Geringeres Abgasvolumen.

Dies ermöglicht die Verbrennung größerer Brennstoffmengen auf kleinerem Raum infolge des höheren Wärmeüberganges auf das zu heizende Gut. Bei gleicher Abgastemperatur sind die Abgasverluste geringer infolge des geringeren Abgasvolumens. Die Methode der Zufuhr des Sauerstoffs ist verschieden. Einmal kann man die Luft vor Eintritt in die Regenerativkammern durch Zusatz von hochprozentigem Sauerstoff anreichern, zum anderen kann man auch den hochprozentigen Sauerstoff unabhängig von der übrigen Verbrennungsluft unmittelbar im Brenner zusetzen.

Die erste Methode birgt größere Gefahren für Luftverluste in sich, die infolge der Anreicherung der Luft natürlich wirtschaftlich mehr ins Gewicht fallen wie bei gewöhnlicher Luft.

Sowohl bei den Versuchen der Steel Company of Canada als auch bei den später noch zu besprechenden Versuchen wurde die zweite Methode verwendet.

Die Brenner waren bei diesen Öfen durchwegs für Beheizung mit Öl und zusätzlichem Koksofengas gebaut. Sie waren ähnlich denjenigen, die bei den später zu besprechenden Versuchen auf dem Werk C benutzt wurden. Drei verschiedene Systeme sind in Abb. 1, 2 und 3 schematisch dargestellt. Abb. 1 und 2 haben besondere Düsen für das Koksofengas. Oberhalb dieser Düsen befinden sich die Brenner für Öl mit Sauerstoffzusatz. Die für den Sauerstoffzusatz vorgesehenen Öffnungen werden auf ganz verschiedene Geschwindigkeiten abgestellt. Gemeinsam ist allen Sauerstoffbrennern, daß der Brennstoff zentral geführt wird und der Sauerstoff durch ein das Brennstoffrohr umhüllendes Rohr zufließt. Beim Austritt wird dann das brennende Öl bzw. Gas vollkommen vom Sauerstoff eingeschlossen. Die Flamme brennt absolut weiß, entsprechend ihrer hohen Temperatur.

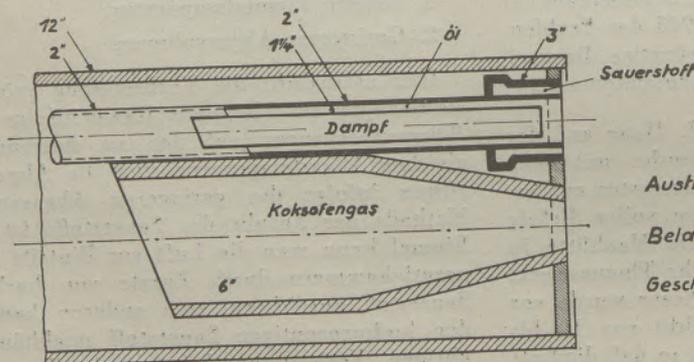
Die Sauerstoffgeschwindigkeiten in Abb. 1 (Werk A) betragen 140 bis 168 m/Sek. im Austritt, wobei stündlich 708 bis 850 m³ Sauerstoff zur Verbrennung zur Verfügung stehen. Der Brenner nach Abb. 2 (Werk B) arbeitet mit Dampfzerstäubung in der Form, daß das Dampfrohr zentral liegt. Um dieses schließt sich zunächst das Rohr für das Öl, das durch kleine Öffnungen in der Verjüngung des Dampfrohres eintritt. Durch ein drittes Rohr, das die beiden anderen umhüllt, wird der Sauerstoff dem Öldampfgemisch unmittelbar hinter der Verengung des Dampfrohres durch einen schmalen Schlitz zugeführt. Die Sauerstoffgeschwindigkeiten betragen hier 424 bis 509 m/Sek. bei der gleichen Brennerleistung wie in Abb. 1.

Demgegenüber arbeitet das Werk C mit dem Brenner nach Abb. 3 — der übrigens ähnlich dem Brenner der Steel Company of Canada ist — mit sehr großen

Querschnitten und Geschwindigkeiten, die bei der gleichen Leistung nur 11,6 bis 14 m/Sek. betragen.

Im allgemeinen ist aus den Versuchen auf den verschiedenen Werken vorläufig ein wesentlicher Unterschied zwischen den Brennersystemen nicht festzustellen, wenn auch, wie die später zu besprechenden Abb. 4 und 5 zeigen, die Werke B und C und ebenso das kanadische Werk relativ günstigere Ergebnisse erzielten wie das Werk A.

Bei den Versuchen auf der Steel Company of Canada wurde zunächst festgestellt, daß Sauerstoffversuche nur auf solchen Werken durchgeführt werden können, die ausreichende Chargiereinrichtungen besitzen. Die höhere Flammtemperatur und die Möglichkeit, die Ölzufuhr zu steigern, bedingt ein derartig schnelles Abschmelzen des Schrottes, daß sehr gute Chargiereinrichtungen dazu gehören, um den abgeschmolzenen Schrott stets durch frischen zu ersetzen. Gelingt dies nicht, so wird die Leistung des Ofens herabgesetzt. Bei den in Canada stehenden Öfen konnte die Ölzufuhr um 35 bis 62% des früheren Wertes gesteigert werden. Mit Rücksicht auf die Chargiereinrichtungen lag das Optimum beim Arbeiten mit Sauerstoffzusatz bei einer Steigerung um 40%. Solange Schrott niedergeschmolzen wird, sind Gewölbe und Seitenwände des Herdraumes weniger gefährdet. Später muß die Sauerstoff- und Brennstoffzufuhr sorgfältig überwacht werden, damit Gewölbe und Ofenwände nicht abschmelzen. Basische Gewölbe und Wände werden bei den Berichten nicht erwähnt. Sie dürften aber für einen derartigen Betrieb die Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit sein. Dagegen wurde darauf hingewiesen, daß die Gitterwerke der Wärmespeicher stark gelitten haben. Auch hier müßte also mit Steinen höherer Feuerbeständigkeit, wie Schamotte oder Silica, gearbeitet werden.



Austrittsquerschnitt
für Sauerstoff 14.032 cm²
Belastungsgrenzen
für Sauerstoff 708 - 850 m³/h
Geschwindigkeit 140 m/sec. 163 m/sec

Abb. 1 Kombierter Brenner für Öl und Koksofengas mit Sauerstoffzusatz auf Werk A

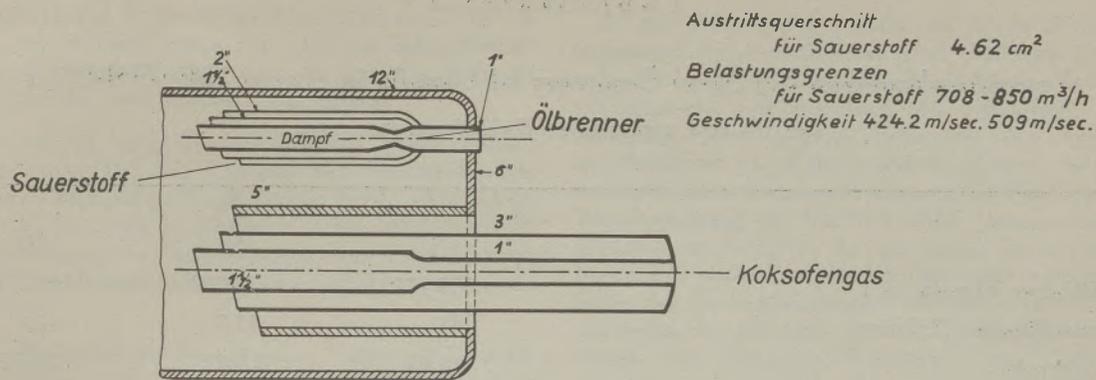


Abb. 2. Kombiniertes Brenner für Öl und Koksofengas mit Sauerstoffzusatz auf Werk B

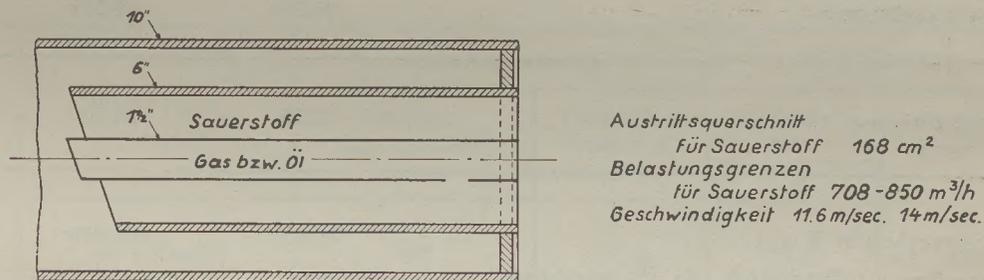


Abb. 3 Brenner für Öl und Koksofengas für Sauerstoffzusatz auf Werk C mit geringer Sauerstoffgeschwindigkeit

Der metallurgische Vorteil des Arbeitens mit Sauerstoff liegt in dem raschen und heißen Einschmelzen. Die Verkürzung der Gesamthargendauer beruht nicht nur auf der Verkürzung der Einschmelzungszeiten. Vielmehr wirkt sich das heiße Niederschmelzen auch noch beim Fertigmachen durch schnellere Auflösung der Zusätze in der Schlacke usw. aus. Die Schmelzen kochen schneller und der Eisenoxydulgehalt der Schlacke liegt tiefer, wie beim Schmelzen ohne Sauerstoffzufuhr. Dies stimmt mit den normalen Erfahrungen überein, daß auch ohne Sauerstoffzusatz heißgehende Öfen geringere Eisenoxydulgehalte in der Schlacke aufweisen wie kaltgehende. Bei den Versuchsschmelzen in Canada, deren Daten in *Zahlentafel I* zusammengestellt sind, lag der Eisenoxydulgehalt der Schlacke bei den mit Sauerstoffzusatz gefahrenen Schmelzen auf 8 bis 9% gegenüber 10¹/₂ bis 12% beim Arbeiten mit gewöhnlicher Luft. Die Beheizung erfolgte mit Öl und Koksofengas gleichzeitig.

Bei einer Einsatzzeit von 3 h 55' war der Einsatz bereits in 5 h 20' niedergeschmolzen. Die reine Einschmelzzeit lag also sogar niedriger wie bei den mit Sauerstoffzusatz arbeitenden Chargen, die zum Einschmelzen 6 h 50' bzw. 5 h 50' benötigten. Dabei waren in diesem Falle die Einsatzgeschwindigkeiten erheblich größer. Der Ofen war im einen Fall bereits in 2 h 45' und im andern Fall sogar in 2 h 22' eingesetzt, was der außerordentlich hohen Chargierleistung von 38,3 bzw. 47,7 t/h entspricht.

Dies zeigt, daß die Überhitzung des Einsatzes während des Einschmelzens selbst einen außerordentlich hohen Einfluß hat, denn sonst könnten die Schmelzen, die mit Sauerstoff gefahren wurden, nicht in 8 h 10' bzw. 9 h 5' fertig gewesen sein, während die Schmelze III, die ohne Sauerstoffzusatz gearbeitet wurde, insgesamt eine Chargendauer von 11 h 10' hatte.

Zahlentafel I

Versuchsschmelzen der Steel Company of Canada in einem 180-t-SM-Ofen
mit Öl- und zusätzlicher Koksofengasfeuerung.

	I	II	III
Metallischer Einsatz in t	179,770	188,302	181,170
Prozent flüssiges Roheisen	41	43,5	41,6
Chargierzeit	2 h 45'	2 h 22'	3 h 55'
Zeitpunkt des Roheisenzusatzes	3 h 18'	3 h 09'	5 h 20'
Einschmelzdauer	6 h 50'	5 h 50'	5 h 20'
Chargendauer von Abstich zu Abstich	8 h 10'	9 h 05'	11 h 10'
Abgestochenes Gewicht in t	181,95	191,97	177,15
Rohstahlausbringen, auf metallischen Einsatz bezogen	101,3 ⁰ / ₀	102,0 ⁰ / ₀	98,0 ⁰ / ₀
Gesamtausbringen	90,5 ⁰ / ₀	91,0 ⁰ / ₀	87,6 ⁰ / ₀
Stundenleistung t/h	22,25	21,13	15,87
Wärmeverbrauch Kcal/t	720 000	864 000	1080 000
Gesamtbrennstoffverbrauch, als Öl gerechnet:			
1. Liter je Tonne	72,61	86,20	107,52
2. Liter je Stunde	1893	2309	1877
Sauerstoffverbrauch:			
Insgesamt Nm ³ je Charge	4408	4686	—
Nm ³ je Stunde	539	516	—
Nm ³ je Tonne	24,2	24,8	—

Im übrigen zeigt die Zusammenstellung in Zahlentafel I, daß der Ofen mit gewöhnlicher Ölfeuerung, Charge III, eine Stundenleistung von 15,87 t erreichte. Nach der von C. Schwarz (10) aufgestellten Beziehung zwischen Schmelzleistung und Schmelzgewicht S:

$$\text{Schmelzleistung} = 0,73 \cdot (1 \pm 0,05) \cdot S^{0,6} \text{ t/h}$$

ergibt sich für einen 180-t-Ofen eine Sollleistung von 15,63 bis 17,27 t/h. Mit Rücksicht auf den Roheiseneinsatz von 40%, der verhältnismäßig ungünstig für die Schmelzleistung ist, liegt der Ofen mit 15,87 t/h sehr günstig.

Die Einsatzgeschwindigkeit betrug 27,8 t/h. Der Brennstoffverbrauch mit $1,08 \cdot 10^6$ Kcal/t liegt für so große Öfen als Chargenverbrauch ohne Anheizverluste etwas hoch. Dies dürfte seinen Grund darin haben, daß die Schmelze ohne Sauerstoff absichtlich etwas forciert worden ist, um das Beste aus dem Ofen herauszuholen.

Auch der Zeitpunkt des Eingießens des Roheisens scheint sich bemerkbar gemacht zu haben, denn bei den Schmelzen mit Sauerstoff wurde das Roheisen bereits 33' bzw. 47' nach beendetem Einsatz eingesetzt, während es beim Schmelzen ohne Sauerstoff erst nach 85' eingegossen wurde.

Entsprechend den kürzeren Chargenzeiten lag die Stundenleistung bei der Schmelze I auf 22,25 t/h, bei Schmelze II auf 21,13 t/h, im Mittel also bei 21,69 t/h. Gegen die Normalleistung von 15,87 t/h beim Schmelzen ohne Sauerstoffzusatz war die Leistung also auf das 1,345fache oder um 34,5% gestiegen.

Der auf Öl umgerechnete gesamte Brennstoffverbrauch betrug bei den Chargen mit Sauerstoffzusatz 72,6 bzw. 86,2 Liter Öl je Tonne Stahl, während er beim Arbeiten mit gewöhnlicher Luft 107,2 Liter Öl je Tonne erreichte. Das bedeutet eine Verminderung des Brennstoffverbrauches auf das 0,743fache oder um 25,7%.

Der Stahlwerkskonferenz vom Jahre 1947 legte J. J. Golden (11) eine Arbeit über die Arbeitsweise mit Sauerstoffzusatz auf drei verschiedenen Werken vor, der auch die Brennertypen entstammen, die in Abb. 1, 2 und 3 hier wiedergegeben wurden. Die

Betriebsergebnisse sind in Zahlentafel 2 zusammengestellt.

In die Zahlentafel wurden als Werk D noch die Ergebnisse der Versuche der Steel Company of Canada aufgenommen. Die Ergebnisse beziehen sich auf Durchschnittswerte von insgesamt 63 Schmelzen, so daß immerhin eine gewisse Sicherheit der Ergebnisse gewährleistet ist. Auffallenderweise sind die Ziffern zwischen dem Sauerstoffverbrauch in Nm^3/t und der Brennerleistung in $\text{Nm}^3\text{O}_2/\text{t}$ nicht ohne weiteres zur Deckung zu bringen, da auf diese Weise Stundenleistungen entstehen würden, die mehr als das Doppelte der Normalleistungen erreichten. Es ist daher anzunehmen, daß die Sauerstoffverbrauchszahlen je Stunde die maximale Brennerleistung wiedergeben, die während des Schmelzens nicht voll ausgenutzt wurde. Um nun den Einfluß der verschiedenen Faktoren deutlicher in Erscheinung treten zu lassen, wurden die Abb. 4 und 5 entworfen.

Zahlentafel 2

Zeit- und Brennstoffersparnis beim Schmelzen mit Sauerstoff im SM-Ofen

Werk	Anzahl der Schmelzen	Roheiseneinsatz	Sauerstoffverbrauch		% Ersparnisse	
			Maximale Brennerleistung Nm^3/h	Tatsächlicher Verbrauch Nm^3/t	an Zeit %	an Brennstoff %
A	10	45% flüssig	708	13,25	21,7	15,2
	11	45% flüssig	850	16,14	17,6	6,5
	10	65% flüssig	708	12,73	9,6	2,7
	10	65% flüssig	850	12,46	2,8	-5,3
B	4	kalter Einsatz	255—510	20,39	22,6	18,7
		55% flüssig	255—510	10,76	24,1	6,8
		70% flüssig	255—670	12,73	14,8	6,8
C	5	40% flüssig	850—1700	22,65	30,0	17,0
D	2	42% flüssig	510—540	24,50	34,5	15,0

In Abb. 4 sind die Ersparnisse an Zeit und Brennstoff in Abhängigkeit von der je Tonne Stahl aufgewendeten Menge an Sauerstoff dargestellt. Es zeigt sich, daß die Ersparnisse an Brennstoff eine steigende Tendenz mit steigender Sauerstoffmenge je Tonne Stahl erkennen lassen. Die einzelnen Punkte wurden durch ausgezogene Linien miteinander verbunden, um sie von dem Zug der Linie für die Ersparnisse an Zeit zu unterscheiden. Diese ist strichpunktiert dargestellt. Die Roheisensätze, soweit sie warmes Roheisen betreffen, wurden bei den Einzelpunkten der Kurve für

die Brennstoffersparnisse in Prozenten angegeben und außerdem nur Schmelzen berücksichtigt, deren Anteil an warmem Roheisen zwischen 40 und 55% lag.

Die Kurve für die Ersparnisse an Zeit zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der zugesetzten Sauerstoffmenge je Tonne Stahl. Die Zusammenhänge erklären das auch einwandfrei, da eben das heißere Arbeiten sowohl beim Einschmelzen als auch in gewisser Beziehung beim Fertigmachen ein schnelleres Arbeiten ermöglicht.

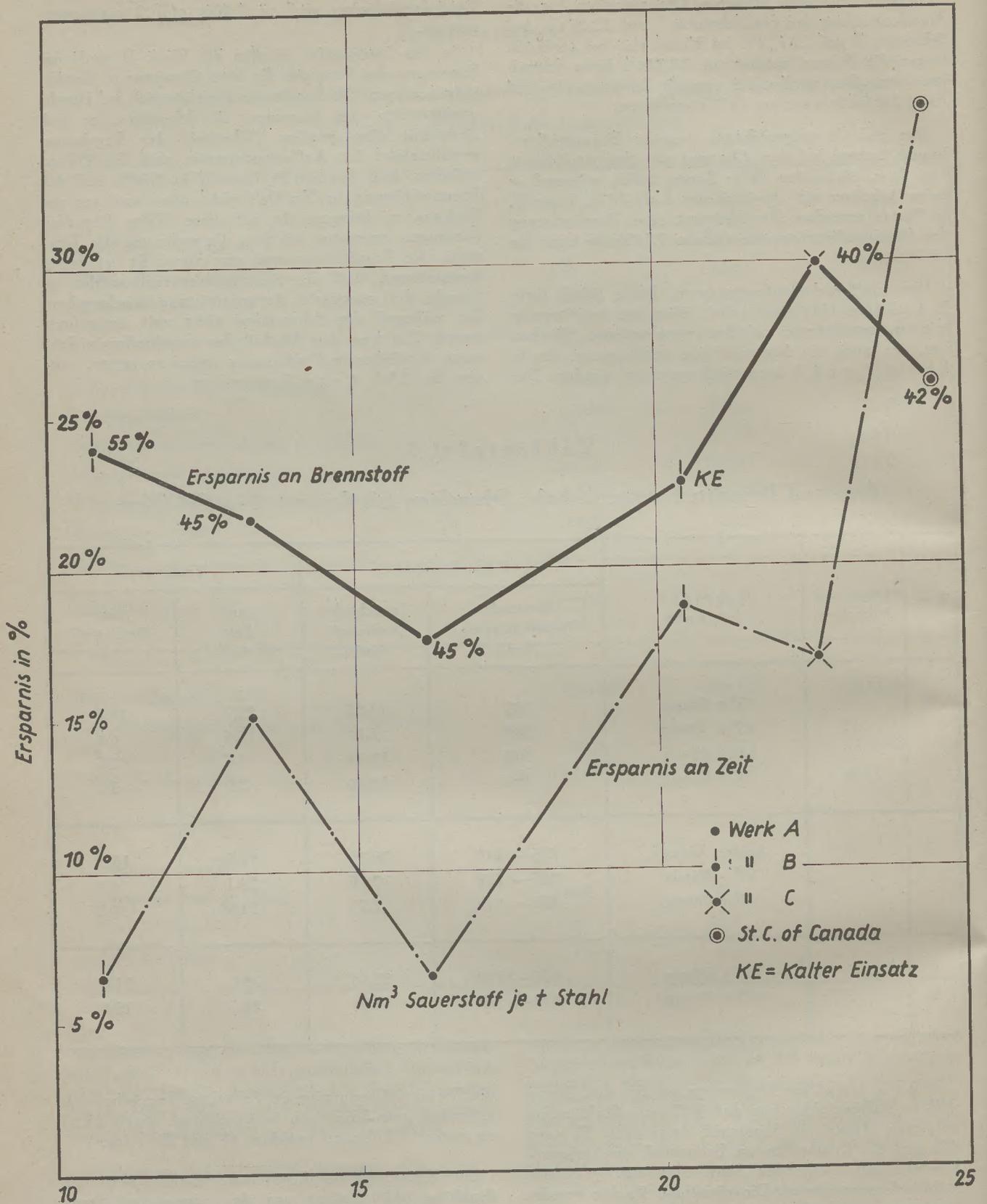


Abb.4 Ersparnis an Zeit und Brennstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffzusatz

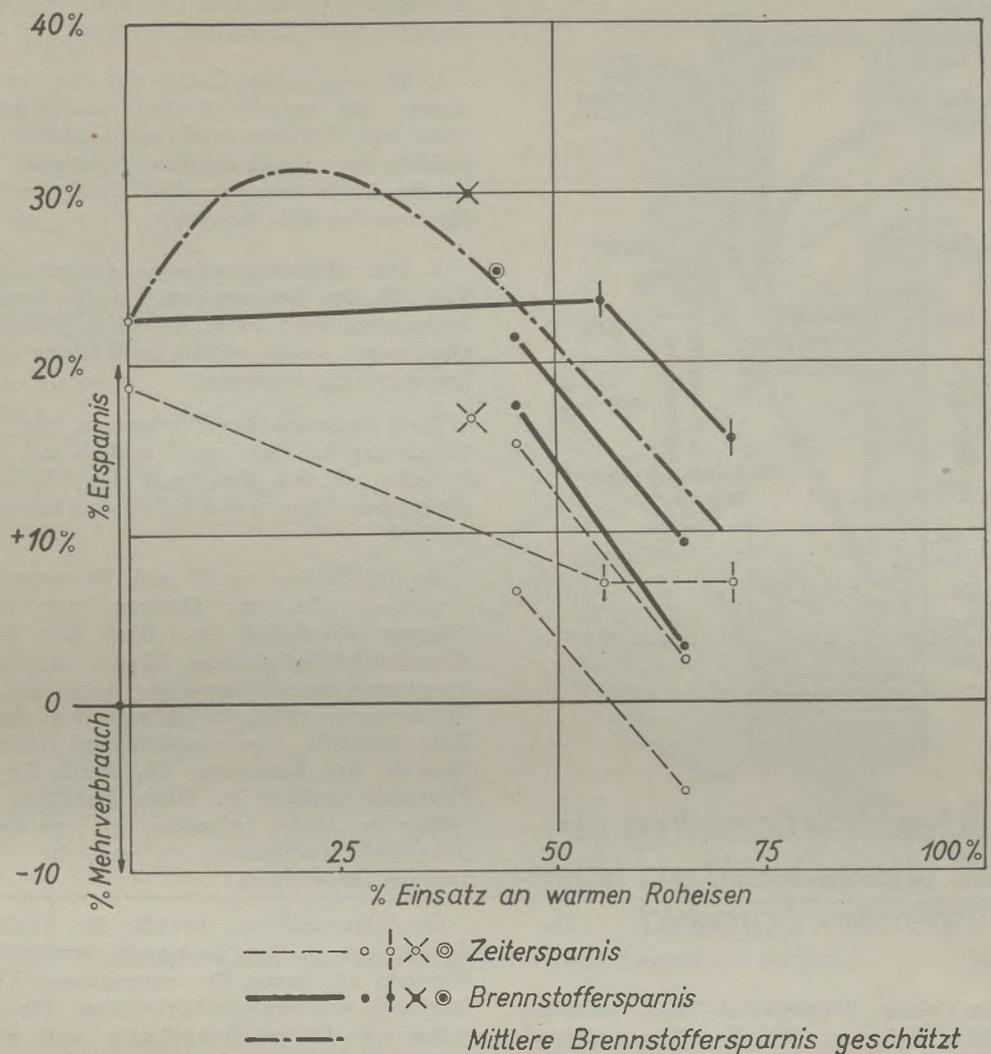


Abb. 5. Zeit- und Brennstoffersparnis durch Sauerstoffzusatz im SM Ofen in Abhängigkeit vom Einsatz an warmem Roheisen.

In Abb. 5 sind die Zeit- und Brennstoffersparnisse durch Sauerstoffzusatz im SM-Ofen in Abhängigkeit vom Einsatz an warmem Roheisen dargestellt. Hier zeigt sich, daß auf den verschiedenen Werken die Ersparnisse in Abhängigkeit vom Einsatz an warmem Roheisen praktisch fast die gleiche Tendenz zeigen und bei Roheisensätzen über 50% rasch abnehmen. Immerhin erreichte das Werk B noch bei einem Roheisenzusatz von 70% eine Ersparnis von 15% an Brennstoff und 7% an Zeit. Leider ist in dem Gebiet von 0 bis 40% Roheisen kein Wert vorhanden, so daß man hier ein Maximum nur vermuten kann. Jedenfalls wird in diesem Fall die Menge des Roheisensatzes, dessen günstigster Wert ja bekanntlich bei einem Roheisenzusatz von etwa 20 bis 25% liegt, sich in irgend einer Form auch hier bemerkbar machen.

Um ein einwandfreies Bild der Zusammenhänge zu erhalten, die die Wirtschaftlichkeit des Arbeitens mit reinem Sauerstoff als vollständigen oder teilweisen Ersatz für die vorgewärmte Verbrennungsluft im SM-Ofen beeinflussen, muß das Verfahren zunächst an Hand von Wärmebilanzen untersucht werden.

Das Strombild einer vollständigen Wärmebilanz für einen SM-Ofen ist in Abb. 6 wiedergegeben (12). Hierbei ist die Wärmebilanz mit dem Kreisprozeß der Temperatur der Heizgase verbunden. Die dem Ofen zugeführte Wärmemenge, die dem Heizwert der Heizgase gleichkommt, ist durch die Horizontale AE wiedergegeben. Sie entspricht der Breite des eintretenden Wärmestromes und bildet gleichzeitig

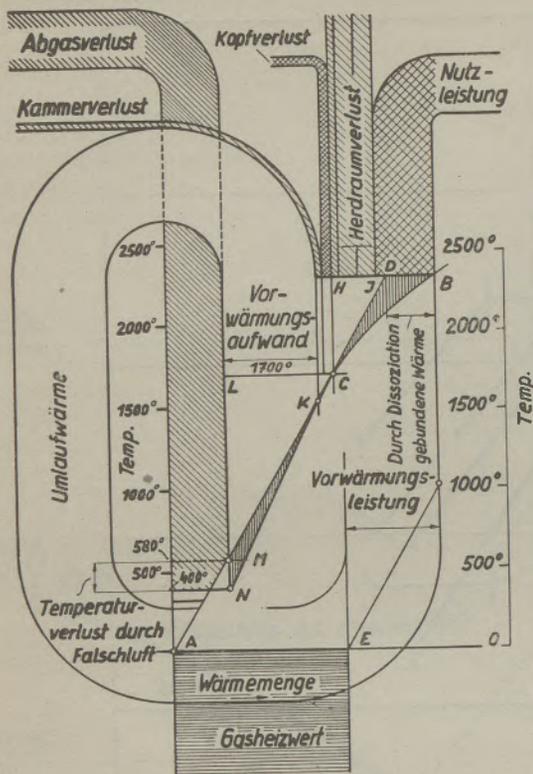


Abb. 6. Schematische Darstellung der Bilanz als Wärmestrombild und Wärmeinhalt-Temperatur-Schaubild.

die x-Achse eines Wärmeinhalt-Temperatur-schaubildes für die Heizgase. Die Vorwärmungsleistung ergibt sich aus der Temperatursteigerung von Gas- und Verbrennungsluft nach der Linie EF, deren Projektion auf die Fortsetzung von A—E die hiedurch eintretende Steigerung der Wärmezufuhr zum Ofen darstellt. Durch die Verbrennung der Gase steigt zunächst die Gastemperatur von 1000° bei F auf 2300° C bei B. Diese Temperatursteigerung entspricht dem wahren Zustand der Flamme, die infolge der Dissoziation zunächst nicht vollständig verbrennen kann, so daß die Temperatur von 2600°, die der Wärmeinhaltssteigerung bei vollständigem Umsatz von Heizwert in fühlbare Wärme entsprechen würde, nicht erreicht wird.

Rein bilanzmäßig spielt dies aber keine Rolle, da die dissoziierten Gase bei der Berührung mit dem Einsatz sich auf die Oberflächentemperatur abkühlen und in diesem Augenblick ihre Wärme durch eine Art Nachverbrennung auf der Oberfläche des zu erwärmenden Gutes mit günstigsten Wärmeübergangsbedingungen abgeben.

Die Abkühlung der Gase, die durch den Kurvenzug von B nach C dargestellt ist, entspricht der für den Gesamtwärmebedarf des Herdraumes erforderlichen Wärmemenge. Nur die oberhalb der hier bei C mit 1700° angenommenen Abgastemperatur im Gase

verfügbare Wärme kann für die Vorgänge im Herdraum nutzbar übertragen werden. Sie deckt:

1. Die sogenannte Nutzwärme, das ist die Wärmemenge, die zur Erwärmung und Schmelzung von Stahl und Schlacke und zur Deckung des Wärmebedarfs der metallurgischen Reaktionen erforderlich ist. Sie ist in dem Schaubild durch den Teil BJ der Horizontalen BH dargestellt.

2. Die Herdraumverluste, dargestellt durch den Teil JH der Horizontalen, die die Strahlungs- und Leitungsverluste durch Gewölbe, Seitenwände und Herd sowie durch eventuelle Kühlung und die Ausflammverluste umfassen.

Nach Verlassen des Herdraumes tritt eine weitere Abkühlung der Gase von C nach K auf, die durch die Verluste auf dem Weg durch den Ofenkopf, die aufsteigenden Züge und die Schlackenammern bedingt wird.

Die Abkühlung von K nach M entspricht der Umlaufwärme, die zur Deckung der Vorwärmungsleistung erforderlich ist. Nach dem Verlassen der Kammer kühlen sich die Abgase nutzlos auf Raumtemperatur entsprechend der Linie MA ab. Diese Wärmemenge stellt den Abgasverlust dar. Die Linie KN entspricht der tatsächlichen Abkühlung der Gase in den Kammern, die durch die eintretende Frischluft bedingt ist. Diese Abkühlung ist bilanzmäßig so lange belanglos, als genügend Wärmeüberschuß vorhanden ist, um die Vorwärmungsleistung abzudecken.

Im folgenden sind nun die für das Arbeiten mit Zusatz von kaltem Sauerstoff unmittelbar in den Brenner als Ersatz für vorgewärmte Verbrennungsluft sich ergebenden Verhältnisse für die Arbeitsweise mit kaltem Koksofengas und mit Öl untersucht.

In Abb. 7 sind die Veränderungen des Luftbedarfes und der Abgasmengen (γ -Richtung) für steigenden Ersatz der Verbrennungsluft durch reinen Sauerstoff (x-Richtung), für Koksofengas dargestellt. Als Grundlage wurde ein Koksofengas folgender Analyse gewählt:
56% H_2 ; 24% CH_4 ; 6,5% CO ; 9% N_2 ; 2% schwere Kohlenwasserstoffe,
unterer Heizwert: 4027 Kcal/Nm³.

Das Gas erfordert bei Verbrennung mit reinem Sauerstoff 0,8525 Nm³O₂ je Nm³, bei Verbrennung mit Luft 4,06 Nm³ Luft/Nm³. Ersetzt man nun die Luft teilweise durch Sauerstoff, so vermindert sich der Luftbedarf entsprechend dem in Schaubild 6 eingezeichneten Strahlenbündel, dessen Spitze rechts auf der x-Achse bei 0,8525 Nm³ Sauerstoff je Nm³ Koksofengas liegt. Die unterste ausgezogene Linie des Strahlenbündels gibt die Luftmengen für die Luftüberschußzahl, $m=1$, das heißt für theoretische Verbrennung an. Für die Verbrennung mit Luftüberschuß gelten dann die durch $m=1,1, 1,2, 1,3$ gekennzeichneten gestrichelten Linien, die Luftüberschüssen von 10, 20 und 30% entsprechen. Der Luftüberschuß wurde dabei auf die in jedem einzelnen Fall erforder-

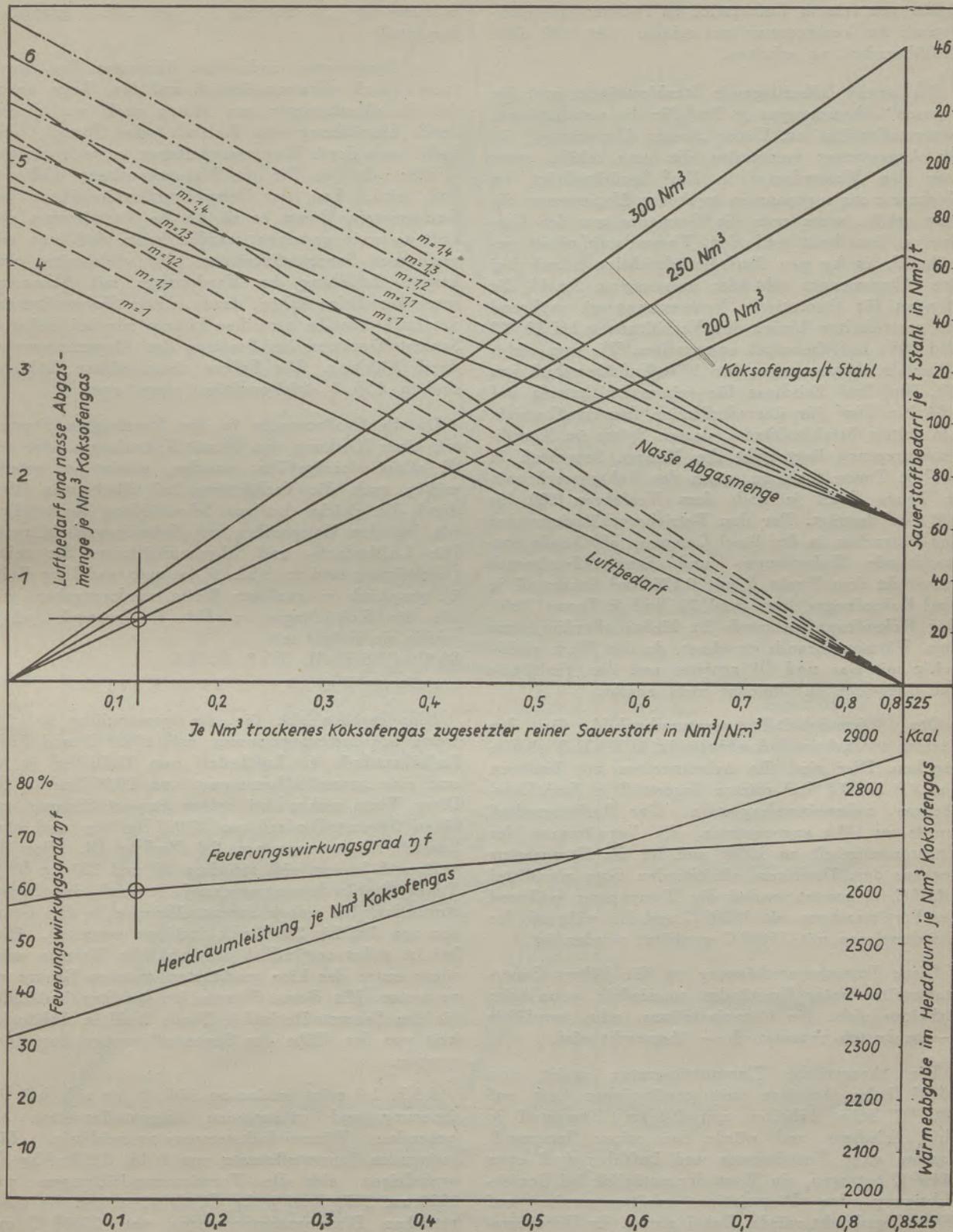


Abb.7 Luftbedarf und Abgasmenge für 1Nm³ Koksofengas bei Zusatz von reinem Sauerstoff im Brenner und Sauerstoffbedarf je Nm³ Koksofengas

liche Restluftmenge bezogen, um als Endpunkt der Reihe von reinem Luftbetrieb zu reinem Sauerstoffbetrieb die Verbrennung mit reinem Sauerstoff ohne Luftüberschuß zu erhalten.

Das zweite höherliegende Strahlenbündel gibt die „nassen“ Abgasmengen je Nm^3 für die verschiedenen Sauerstoffzusätze an. Unter „nasser Abgasmenge“ ist die Abgasmenge verstanden, die man erhält, wenn man den Wasserdampf in Nm^3 berücksichtigt, im Gegensatz zur sogenannten trockenen Abgasmenge, die man erhält, wenn man die Gasmenge aus der Gasanalyse berechnet und den Wasserdampfgehalt gewöhnlich in kg pro Nm^3 berücksichtigt. Auch bei den Abgasmengen gibt der ausgezogene Strahl die Mengen für theoretische Verbrennung an, während die gestrichelten Linien den Verhältnissen bei 10, 20 und 30% Luftüberschuß entsprechen. Wie man sieht, fallen die Abgasmengen für 10% Luftüberschuß von 5,1, Nm^3/Nm^3 Frischgas für reinen Luftbetrieb auf 1,54 Nm^3/Nm^3 für überschuffreien Sauerstoffbetrieb. Ein drittes Strahlenbündel, dessen Spitze im Koordinatenursprung liegt, gibt die Mengen Sauerstoff in Nm^3 je Tonne Stahl an, wenn der Koksgasverbrauch je Tonne Stahl je nach dem Verfahren 200 bis 300 Nm^3 beträgt. Der den Betriebsverhältnissen bei den Versuchen in der Steel Company of Canada entsprechende Koksofengas- und Sauerstoffverbrauch entspricht dem Punkt A mit 0,125 Nm^3 Sauerstoff je Nm^3 Koksofengas, bzw. rund 25 Nm^3 je Tonne Stahl. Der Koksofengasverbrauch ist hierbei allerdings aus dem Wärmeverbrauch errechnet, da das Werk gleichzeitig mit Gas und Öl arbeitet und das Verhältnis von Gasmenge zu Ölmenge nicht angibt.

Das Wärmeinhalt-Temperatur-schaubild für den Betrieb mit kaltem Koksofengas ist in Abb. 8 wiedergegeben. Hier sind die Arbeitsweisen mit Zusätzen von 0,0 bis 0,4 Nm^3 reinem Sauerstoff je Nm^3 Koksofengas nebeneinandergestellt. Der Luftüberschuß wurde zu 10% angenommen, die Vorwärmung der Verbrennungsluft zu 1000° und für die Temperatur der aus dem Herdraum abziehenden Gase als Mittel 1625° C eingesetzt, wobei die Temperatur während des Fertigmachens mit 1750° C und die während des Einschmelzens mit 1500° C geschätzt worden ist.

Diese Temperaturschätzung ist für höhere Sauerstoffzusätze unter Umständen zu niedrig, wenn beim Arbeiten nicht die Ofeneinstellung sehr sorgfältig — am besten automatisch — überwacht wird.

Die theoretische Flammtemperatur steigt von 2640° beim Arbeiten mit gewöhnlicher Luft auf 3200° C beim Arbeiten mit 0,4 Nm^3 Sauerstoff je Nm^3 Frischgas und würde bei reiner Sauerstoffflamme ohne Vorwärmung und Luftüberschuß etwa 5000° C betragen, ein Wert, der natürlich bei Berücksichtigung der Dissoziation schätzungsweise auf 4000° C gedrückt würde. Dabei nimmt die Herdraumleistung von 2313 Kcal/Nm^3 Koksofengas = 56,5% der zugeführten Wärmemenge beim Arbeiten ohne Sauerstoff auf: 2571 Kcal/Nm^3 Koksofengas bei einem Zusatz von 0,4 Nm^3 Sauerstoff = 63,85% der zugeführten Wärmemenge und bei reiner Sauerstoffflamme theoretisch auf 2865 Kcal/Nm^3 Koksofengas

= 71,2% der zugeführten Wärmemenge zu. Diese Verhältnisse sind im unteren Teil der Abb. 7 graphisch dargestellt.

Die Temperatur nach dem Verlassen des Herdraumes muß selbstverständlich auf dem Wege durch die Schlackenammer, am besten noch vor dieser, durch Zumischung von Kaltluft oder Dampf, vielleicht auch durch Wassereinspritzung, so weit gesenkt werden, daß sie für die Kammerpackung nicht zu hoch wird. Von der Temperaturbeständigkeit der Kammersteine hängt es ab, ob die Vorwärmung der Luft so weit gesteigert werden kann, daß man mit geringeren Sauerstoffzusätzen, die gleichzeitig eine bessere Erfüllung des Herdraumes mit Flammgasen zur Folge haben, durch höhere Vorwärmung der Luft dasselbe erreichen könnte wie bei höheren Sauerstoffzusätzen bei Senkung der Abgastemperatur durch Kühlung. Die Folgen einer solchen Kühlung sind in Abb. 8 strichpunktiert eingetragen.

Da die Großversuche in den Vereinigten Staaten mit einer Mischung von Öl mit Koksofengas oder mit Öl allein durchgeführt wurden, scheint es zweckmäßig, auch die Verhältnisse bei ölbeheizten Öfen durch die gleiche Art von Schaubildern darzustellen wie bei den Kaltgasöfen mit Koksofengasbeheizung. Die Luftbedarfs- und Abgasverhältnisse für reine Ölbeheizung sind in Abb. 9, bezogen auf 1 kg Heizöl, graphisch in analoger Weise wiedergegeben, wie die für Koksofengas in Abb. 7. Zugrunde gelegt wurde ein Heizöl mit 89,6% C, 6,5% H, 3% O, 0,5% S, unterer Heizwert: 8960 Kcal/kg .

Hier ergeben sich für die gewöhnliche Arbeitsweise bei Luftvorwärmung auf 1000° C und 10% Luftüberschuß ein Luftbedarf von 10,56 Nm^3 je kg und eine „nasse“ Abgasmenge von 10,94 Nm^3/kg Öl. Diese Werte sinken bei reiner Sauerstoffflamme auf einen Sauerstoffbedarf von 2,017 Nm^3/kg und eine „nasse“ Abgasmenge von 2,4 Nm^3/kg Öl. Der Ölverbrauch bewegt sich zwischen 80 und 120 kg Öl je Tonne Stahl; dementsprechend ist auch der Sauerstoffbedarf bei reiner Sauerstoffflamme in den Grenzen von 165 bis 256 Nm^3/t Stahl zu erwarten. Hierbei ist selbstverständlich der wirkliche Wert an oder sogar unter der hier geschätzten unteren Grenze zu vermuten. Mit diesen Werten ist das Strahlenbündel für den Sauerstoffbedarf je Tonne Stahl in Abhängigkeit von der Höhe des Sauerstoffzusatzes berechnet worden.

Abb. 10 zeigt analog zu Abb. 8 die sich bei Ölfeuerung und wechselnden Sauerstoffzusätzen ergebenden Wärmeinhaltstemperaturkreisläufe. Für steigenden Sauerstoffzusatz von 0 bis 0,8 Nm^3/kg Öl erniedrigen sich die Vorwärmungsleistungen von 3559 auf 2150 Kcal je kg Öl, dabei steigen die theoretischen Flammentemperaturen von 2760° C auf 3170° C und würden bei reiner Sauerstoffflamme Werte von weit über 5000° erreichen, wenn sie nicht durch die Dissoziation auf 4000 bis 4500° gedrückt würden. Falls es gelingt, die Flamme so einzustellen, daß die mittlere Temperatur der Abgase beim Verlassen des Herdraumes von 1625° ein-

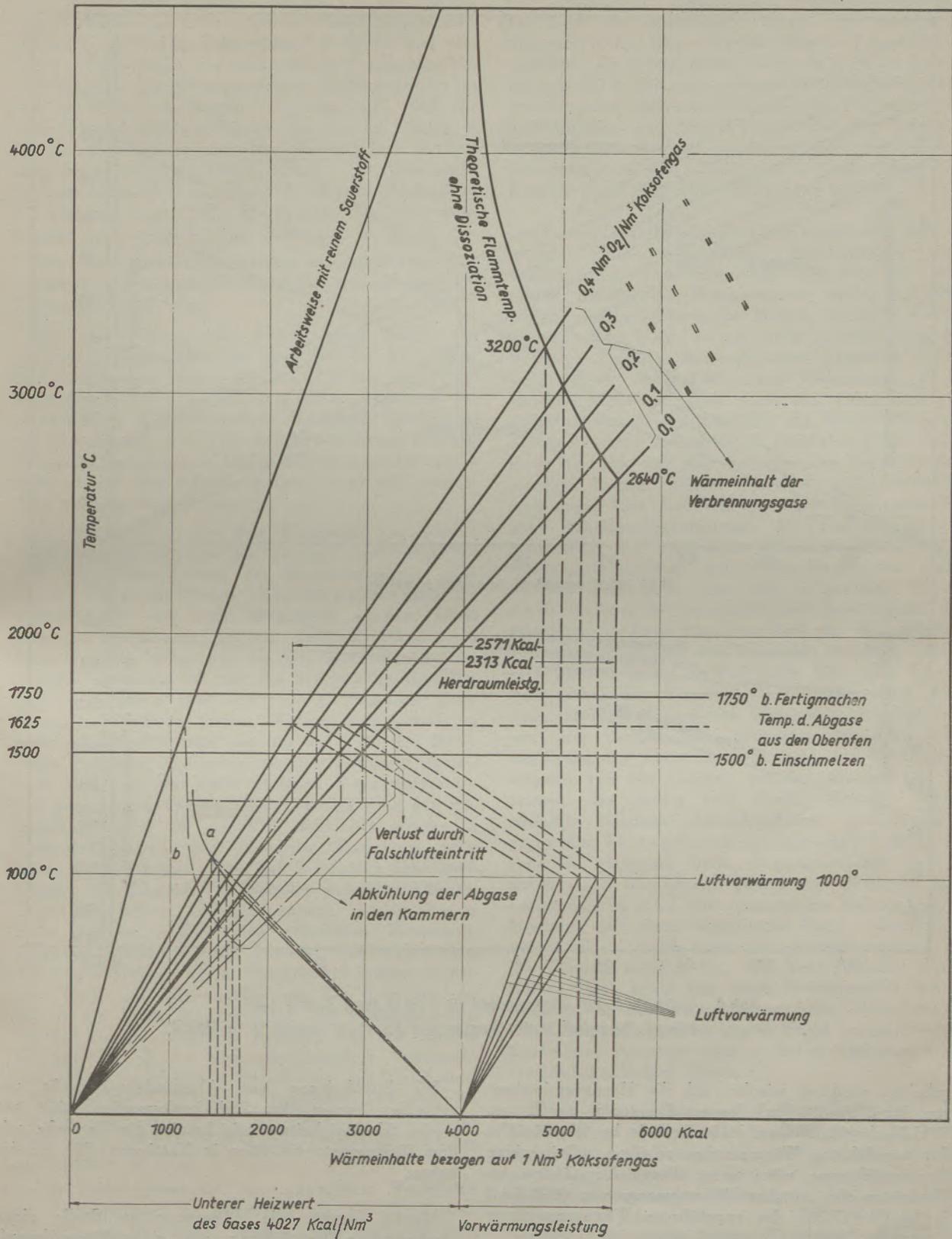


Abb.8. Einblasen von kaltem Sauerstoff an Stelle von vorgewärmter Luft bei Koksofengasfeuerung ohne Gasvorwärmung im I-T Diagramm

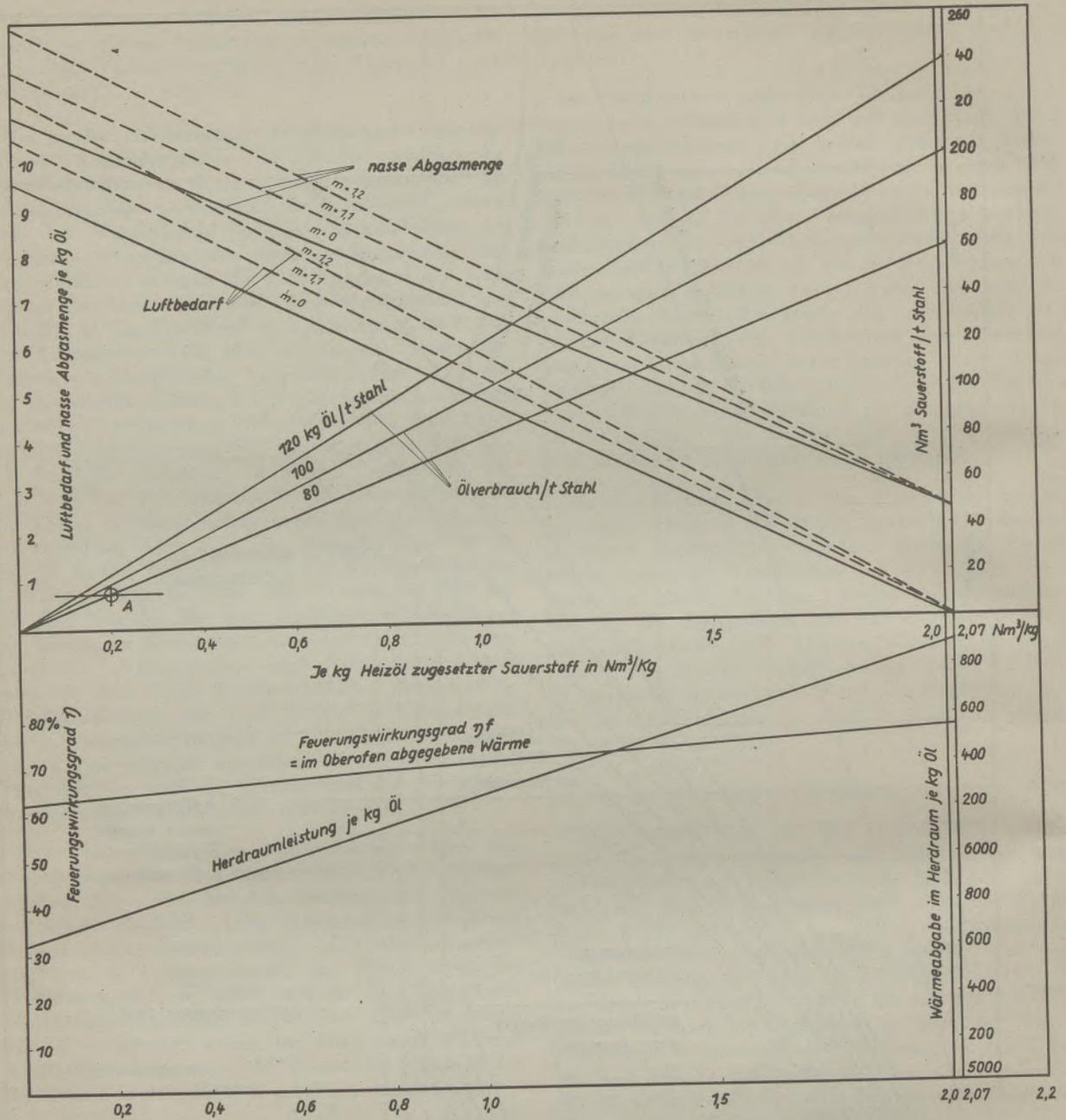


Abb. 9. Luftbedarf und Abgasmengen für 1 kg Öl beim Zusatz von reinem Sauerstoff in den Brenner und Sauerstoffbedarf je kg Heizöl

gehalten wird, so würden sich die Herdraumleistungen für 0 bis 0,8 Nm³ Sauerstoffzusatz je kg Öl von 5635 Kcal = 62,85% auf 6124 Kcal je kg Öl = 68,35% der zugeführten Wärmemenge erhöhen. Bei reiner Sauerstoffflamme wäre unter diesen Umständen im Herdraum eine nutzbare Wärmemenge von 6908 Kcal je kg Öl = 77,1% der zugeführten Wärmemenge zu erwarten.

Auch hier müssen die Abgase auf ihrem Wege vom Kopf zu den Schlackenräumen gekühlt werden, wofür dieselben Gesichtspunkte in Frage kommen, die schon bei der Besprechung der Arbeitsweise mit Koksofengas erörtert wurden.

Die Einschaltung von Abhitzedampfkesseln unmittelbar hinter den Schlackenräumen stößt auf große Schwierigkeiten, wie bereits die Versuche mit dem Rekuperator-SM-Ofen in Hattingen (13) gezeigt haben.

Häufig werden die Ölbrenner an Stelle einer mechanischen Zerstäubung mit einer Wasserdampfzerstäubung ausgestattet. Es ist bekannt, daß die richtige Bemessung der Wasserdampfmenge wesentlich für die Erreichung eines Maximums an Flammenstrahlung ist. Dies wurde erst neuerdings von John R. Green (14) bestätigt.

Im allgemeinen bewegen sich die für die Wasserdampfzerstäubung erforderlichen Dampfmengen zwischen 0,1 und 0,2 kg Wasserdampf je kg Öl. Aus diesem Grunde wurden die hierdurch sich ergebenden Erniedrigungen der Abgastemperatur strichpunktiert in das Schaubild eingetragen. Es zeigt sich, daß für eine Zerstäubungsdampfmenge von 0,2 kg Dampf je kg Öl eine Erniedrigung der theoretischen Flammtemperatur um etwa 100° C eintritt. Die Herdraumleistung vermindert sich dadurch um etwa 550 Kcal/kg Öl, also um etwa 10% im Bereich der Sauerstoffzusätze von 0 bis 0,8 Nm³ Sauerstoff je kg Öl.

Die bisher theoretisch aus den schematisierten Diagrammen gewonnenen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Herdleistung der Flammengase steigt mit steigender Sauerstoffmenge und erreicht bei reiner Sauerstoffflamme Werte, die um 22,5 bzw. 22,6% bei Koksofengas-, bzw. Ölbeheizung höher liegen als bei gewöhnlicher Beheizung ohne Sauerstoff. Interessant ist, daß die auf den Wert bei gewöhnlicher Heizung bezogene Steigerung in beiden Fällen praktisch gleich hoch ist und die Steigerung fast linear mit steigendem Sauerstoffzusatz wächst.

Die Ausnutzung der dem Herdraum zugeführten Wärme erhöht sich um den gleichen Prozentsatz, so daß eine Verminderung der Brennstoffmenge mindestens um diesen Betrag eintreten müßte, wenn die Chargenzeiten sich nicht verringern würden. Diese günstigen Ergebnisse werden unter Umständen in Frage gestellt, wenn sich die den Herdraum verlassenden Gase nicht bis auf die bei gewöhnlicher Beheizung zwischen 1500 und 1750° C liegenden Temperaturen abkühlen lassen. Gelingt dies jedoch, so müßte die Temperatur, mit der die Gase den Herdraum verlassen, bei entsprechender Kühlung theoretisch auch von den heute üblichen Kammergitterungen ausgehalten werden. Die Verminderung der Abgasmenge wird es erlauben, daß bei steigenden Sauerstoffzusätzen mit kleineren Kammern gearbeitet werden könnte, bzw. daß bei reiner Sauerstoffflamme die Kammern vollständig wegfallen können. Trotz der hohen Abgastemperatur, die in diesem Falle auftritt, müßte eine erhebliche Brennstoffersparnis erreicht werden können. Die Ausnutzung des Abgasverlustes durch Dampfkessel müßte in diesem Falle die Wirtschaftlichkeit des Betriebes erhöhen. Da durch die Erhöhung der Flammtemperatur das Temperaturgefälle zwischen Gas und Einsatz erheblich steigt, ist mit zunehmendem Sauerstoffzusatz eine zunehmende Verkürzung der Einschmelzzeit zu erwarten. Hiedurch vermindern sich aber die Strahlverluste des Ofens, da diese ja zeitkonstant sind, wenn nicht das Ofenfutter bereits zu weit abgeschmolzen ist (15).

Die Folge hiervon ist ein günstigeres Verhältnis der Nutzleistung im Herdraum zu den Herdraumverlusten, so daß auch hiedurch noch eine Erhöhung der Brennstoffersparnis und infolgedessen auch Ersparnisse an Sauerstoff, bezogen auf die Tonne Stahl, zu erwarten sind.

Die Beherrschung der außerordentlichen Temperatursteigerung erfordert automatische Regulierung

der Gaszufuhr in Abhängigkeit von der Temperatur der Gase am abziehenden Kopf, und gleichzeitig Baumaterialien, die erheblich höhere Temperaturen aushalten als bisher üblich, denn es wird im Betrieb unvermeidlich sein, daß gelegentlich gefährliche Übertemperaturen auftreten. Eine Gewähr für gute Ofenhaltbarkeiten und gute Haltbarkeiten der Kammerausgitterungen können in diesem Fall nur basische Zustellungen geben. Dabei ist es auch ratsam, die Kammern mit basischen Steinen zu gittern.

Von der praktischen Seite her ergibt sich, daß die hohen Flammtemperaturen zumindestens beim Fertigmachen, auch abgesehen von den bei übermäßig gesteigerten Temperaturen zu erwartenden Verdampfungsverlusten an Metall, schädlich werden können. Man wird — und dies spricht gegen den Betrieb mit reinem Sauerstoff ohne Kammern — den Sauerstoff in erster Linie beim Einschmelzen in erhöhtem Maße zusetzen und die Ofentemperatur durch entsprechende Regelung des Sauerstoffzusatzes eventuell unter vollständiger Abschaltung des Sauerstoffs in den für das Fertigmachen erforderlichen Grenzen halten. Dieser Umstand spricht zunächst auch gegen die Anwendung hoher Sauerstoffzusätze beim Roheisen-Erzverfahren. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß auch beim Arbeiten mit 70% Roheiseneinsatz dadurch erhebliche Ersparnisse erzielt werden, wenn man den kalt eingesetzten Schrott durch Arbeiten mit Sauerstoffzusatz bereits beim Einschmelzen so hoch überhitzt, daß die Wärmezufuhr nach dem Einkippen des Roheisens erheblich verringert werden kann, so daß auch hier eine Schmelzungsverkürzung eintritt. Denn bisher war beim Roheisen-Erzverfahren die Chargendauer, abgesehen von dem metallurgisch bedingten Zeitaufwand für das Erzen, vor allem durch die schlechte Wärmeübertragung von der Flamme auf das flüssige Bad bestimmt, das zudem noch durch eine die Wärme schlecht leitende Schlackendecke gewissermaßen gegen die Wärmeaufnahme isoliert ist. Ist jedoch bereits ein genügend heiß eingeschmolzener und dadurch schon überhitzter Sumpf von flüssigem Stahl vorhanden, so wird das eingegossene Roheisen durch Mischung mit dem überhitzten Stahl schneller erwärmt als es durch reine Oberflächenbeheizung mit der Flamme möglich ist. Wie weit sich dies durchführen läßt, kann nur durch Großversuche geklärt werden, da unter Umständen beim Eingießen des Roheisens auf den überhitzten Stahl spontan heftige Reaktionen auftreten können, die die bekannten unerwünschten Folgen haben.

Diese Schlußfolgerungen werden durch die bisher vorliegenden Großversuche vollauf bestätigt, deren Ergebnisse in Zahlentafel 2 zusammengestellt worden sind. Die Ersparnisse an Zeit und Brennstoff nehmen mit steigenden Roheisensätzen ab, trotzdem weisen die sieben Schmelzungen mit 70% Roheisen des Werkes B bei einem Sauerstoffverbrauch von 12 Nm³ je Tonne Stahl eine Zeitersparnis von 14,8% und eine Brennstoffersparnis von 6,8% auf. Bei richtiger Arbeitsweise können also auch bei so hohen Roheiseneinsätzen erhebliche Vorteile erzielt werden, obwohl zum Beispiel bei den Schmelzen des Werkes A

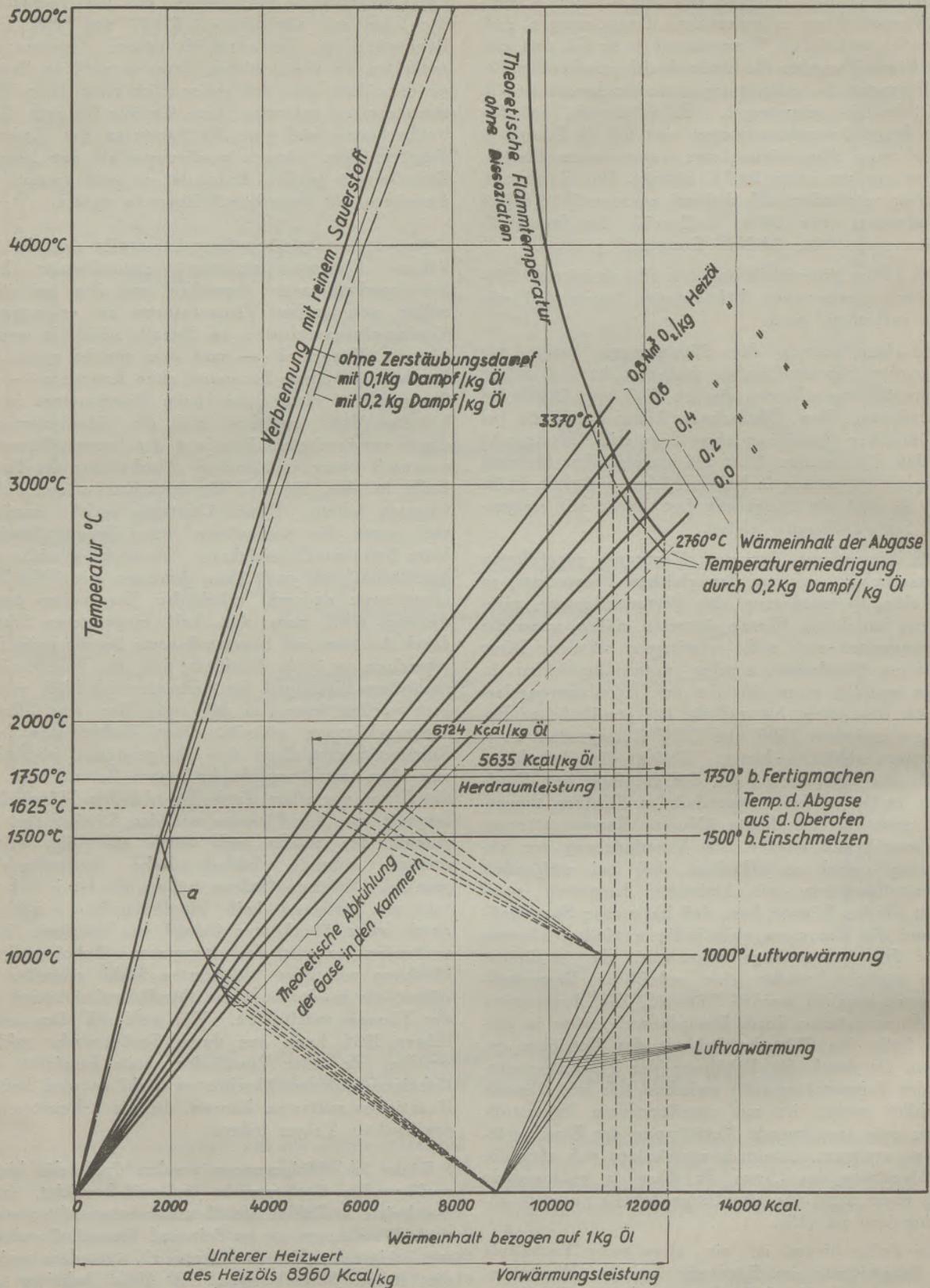


Abb.10: Einblasen von kaltem Sauerstoff an Stelle von vorgewärmter Luft im I-T Diagramm

mit Roheiseneinsätzen von 65% bei praktisch gleicher Sauerstoffmenge je Tonne Stahl nur eine Zeitersparnis von 2,8 bzw. 9,6% und bei der einen Reihe sogar eine Zunahme des Brennstoffverbrauchs um 5,3%, bei der anderen eine Brennstoffersparnis von nur 2,7% erreicht wurde.

Ein Eingehen auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens dürfte im Augenblick noch etwas verfrüht sein, da eine Übertragung der Preise und Löhne nach dem Stande der Vorkriegsvaluten nicht ohne weiteres möglich ist. Ebenso wie die Umrechnung in der Einleitung dürfte auch die neueste Angabe von R. Durrer (16) mit 2 Schweizer Rappen je Nm³ Sauerstoff nicht mehr stichhaltig sein. In der Zeitschrift „Blast Furnace and Steel Plant“ findet sich eine Preisangabe von 80 Dollar je 1016 kg (17) und eine zweite mit 10 Dollar je 1016 kg (18). Eine solche Diskrepanz ist schwer zu erklären. Eine Anlage für 10.000 Nm³ je Stunde bzw. 80 Mill. Nm³O₂ im Jahr kostete nach Angeboten von Linde und von Messer 2,5 Mill. RM im Jahre 1939, einschließlich Gasometer. Rechnet man mit einer Verteuerung um 100%, so würde dies eine Investition von 2 Mill. Dollar bedeuten und bei 20% Amortisation eine Quote von 5 Dollar ergeben. Damit lassen sich die Gestehungskosten wie folgt schätzen:

Amortisation 20%	5.00 \$ je 1000 Nm ³ O ₂
Strom 400 kWh je 1000 Nm ³	
à 0.01 \$	4.00 \$ je 1000 Nm ³ O ₂
Arbeit im Betrieb,	
1 Arbeitsstunde	1.50 \$ je 1000 Nm ³ O ₂
Schmiermittel, Ätznatron usw.	0.50 \$ je 1000 Nm ³ O ₂
Reparaturen, Instandhaltung	1.00 \$ je 1000 Nm ³ O ₂
Generalien	1.00 \$ je 1000 Nm ³ O ₂
Gesamte Gestehungskosten	13.00 \$ je 1000 Nm ³ O ₂
	oder 9.10 \$ je 1016 kgO ₂

Man ist fast versucht, den Preis von 80 Dollar je Tonne O₂ für einen Druckfehler zu halten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Arbeiten mit Zusatz von kaltem Sauerstoff unmittelbar in den Brenner von Siemens-Martin-Öfen in erster Linie bei vorwiegend kaltem Einsatz von Vorteil ist. Insbesondere eignet es sich in koksarmen Ländern für das Schrott-Kohle-Verfahren. Die Wirtschaftlichkeit ist abhängig von dem Verhältnis der Sauerstoffkosten zu den Kosten für Brennstoff, den Löhnen und den Ersparnissen an Zeit sowie den Kosten für die Ofenreparaturen. Bei entsprechend guter automatischer Temperaturkontrolle und sorgfältiger Chargenführung dürfte die Haltbarkeit der Öfen vor allem bei Verwendung von basischen Steinen — eventuell auch in den Kammern —, schon heute befriedigend sein, wenn auch die weitere Entwicklung der Zustellung hier noch weitere Fortschritte bringen wird.

Die Frage der Hochofengasverwendung ist durch die Versuche von G. Bulle (9) bereits als gelöst zu betrachten. Deshalb erübrigt es sich, hier weiter darauf einzugehen.

Bei den Roheisen-Erzverfahren dürfte das bereits in den Jahren 1937/38 vom Verfasser entwickelte Verfahren zum Einblasen von Sauerstoff in das Bad an Stelle des Frischens mit Erz eine größere Bedeutung erlangen. Dem Arbeiten mit angereicherter Verbrennungsluft oder mit Zusatz von reinem Sauerstoff in die Flamme wird es in diesem Falle überlegen sein. Dabei ist durch die Verwendung von Sauerstoff zum Windfrischen die Stickstoff-Frage von selbst gelöst. Über diese Entwicklung und die neuesten Großversuche auf diesem Gebiete wird nächstens an dieser Stelle berichtet werden.

Literaturnachweis

- 1) Vergl. Karwat, Stahl u. Eisen 55 (1935) S. 862.
- 2) F. W. Davis (Bureau of Mines) Chem. Met. Eng. 29 (1923) S. 264.
- 3) E. B. Kirby, Techn. Publ. A. I. M. E. No. 1377 (1924) S. 56.
- 4) A. Brüninghaus, Stahl u. Eisen, 45 (1925) S. 743.
- 5) R. Schenk, Stahl u. Eisen, 45 (1925) S. 1596.
- 6) J. Haag, Stahl u. Eisen, 45 (1925) S. 743.
- 7) W. Eilender u. Roeser, Stahl u. Eisen, 59 (1939) S. 1057/67.
- 8) G. Bulle, Stahl u. Eisen, 60 (1940) S. 201/206.
- 9) E. G. Kopecky, Iron Age, Nov. 28, 1946. S. 47.
- 10) C. Schwarz, Stahl u. Eisen, 57 (1937) S. 605.
- 11) J. J. Golden, Stahlwerkskonferenz des A. I. M. E. Cincinnati, Ohio, 21. bis 23. April 1947, Blast Furnace and Steel Plant (May 1947), Vol. 35, No. 5. S. 537.
- 12) C. Schwarz, Arch. Eisenhüttenwesen 1, (1927/28), S. 154/65. Vergl. auch Durrer, Metallurgie des Eisens, Verlag Chemie, Berlin, II. Auflage, 1942, S. 573.
- 13) E. Hofmann und M. Paschke, Stahl u. Eisen, 59 (1939) S. 417.
- 14) John R. Green, Blast Furnace and Steel Plant (1947), Vol. 35, No. 4, S. 443.
- 15) Speicherung einseitig beheizter Ofenwände. Ber. Stahlwerks. Aussch. Nr. 112 u. Zeitschr. Techn.-Physik 6 (1925), Heft 9 u. 10.
- 16) Durrer, Stahl u. Eisen, 66/67 (1947), Heft 15/16 vom 17. Juli.
- 17) Blast Furnace and Steel Plant, Vol. 35 (1947), No. 6, S. 677.
- 18) Blast Furnace and Steel Plant, Vol. 35 (1947), No. 1, S. 70.

Elektronenmikroskopische Untersuchung des Sintervorganges von Magnesiumoxyd

Von F. Kahler, Radenthein.

(Untersuchung der beim Brennen von Magnesit erfolgenden Vorgänge durch elektronenmikroskopische Aufnahmen verschieden hoch erhitzter Magnesitproben. Beschreibung der Arbeitsweise, Erläuterung und Deutung der Abbildungen.)

Der Begriff „Sintermagnesit“ ist bisher nur empirisch aus makroskopischen Beobachtungen, wie Farbe, Härte, Dichte des Materials bestimmt worden. Schon die öfter daneben angewandte Bezeichnung „totgebrannter Magnesit“ mit manchmal gleichem, manchmal auch verschiedenem Begriffsinhalt ließ es als interessant erscheinen, einmal den Beginn des Sintervorganges beim MgO durch direkte Beobachtungen im Elektronenmikroskop festzustellen.

Mit Absicht wurde für die Untersuchung nicht chemisch reines MgCO₃, sondern natürlicher Magnesit gewählt, da dieser in der Technik als alleiniges Ausgangsmaterial für die Herstellung von MgO dient. Die Gitterabstände Magnesium-Sauerstoff im Rohmagnesit sind von den Gitterabständen im Periklas sehr verschieden, so daß der Übergang vom Karbonatgitter in das Oxydgitter nicht nur im mikroskopischen, sondern auch im makroskopischen Maßstab eine tiefgreifende Umwandlung mit sich bringt. Das Ziel dieser Untersuchungen war es, die Vorgänge, die sich bei verschiedenen hohen Temperaturen abspielen und schließlich zur völligen Rekristallisation führen, in ihren Einzelteilen zu erfassen und so den bisher rein empirisch verwendeten Begriff des Sinterns nach Möglichkeit zu klären.

Für die Untersuchungen wurde vorerst ein eisenarmer, kristalliner Rohmagnesit herangezogen, um einerseits rekristallisationsfördernde Substanzen, wie sie bekanntlich Ferrite sind, tunlichst zu vermeiden, andererseits rekristallisationshemmende Stoffe, wie sie in dichten Magnesiten durch fein verteilte Einlagerungen silikatischer Natur gebildet werden können, auszuschalten.

Es war von Anfang an beabsichtigt, die Untersuchungen mit einer Reihe von verschiedenen zusammengesetzten Rohmagnesiten weiterzuführen. Die Arbeiten konnten aber nicht im geplanten Umfang zu Ende gebracht werden, da die seit dem letzten Kriegsjahr infolge Überlastungen der Kraftnetze immer häufiger auftretenden Frequenzungenauigkeiten das Arbeiten und besonders Photographieren mit dem Übermikroskop unmöglich machten. Aus diesem Grunde beschränkt sich dieser Bericht lediglich auf einen Magnesit. Es ist aber zu hoffen, daß zu gegebener Zeit die Untersuchungen erweitert werden können. Das Ausgangsmaterial hatte die folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	1,58%
Fe ₂ O ₃	1,54%

Al ₂ O ₃	0,25%
CaO	0,43%
MgO	45,87%
CO ₂	50,30%

Das feingepulverte und durch Prüfsieb 0,060 DIN 1171 abgeseibte, homogenisierte Material wurde in einem Röhrenofen, dessen Temperatur durch einen Kompensationsregler auf ± 3° geregelt war, jeweils in Stufen von 50 bzw. 100° unter Zutritt von Luft mehrere Stunden erhitzt, um den eintretenden Rekristallisationseffekten Gelegenheit zu geben, eine gewisse Art von Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die Prüfung des Dissoziationszustandes durch Glühverlustbestimmung ergab:

Probe Nr.	Brenntemp.	Brennzeit in Stdn.	Glühverlust	Dissoziationsgrad %
1	—	—	50,3	0,0
2	400	12	47,2	6,2
3	450	12	32,5	35,4
4	500	12	2,4	95,2
5	550	12	2,6	94,8
6	600	12	1,6	96,8
7	700	12	0	100,0
8	800	12	0	100,0
9	900	12	0	100,0
10	1000	3	0	100,0

Wie ersichtlich, wurde bei der angewandten Brenndauer bereits bei 500° C praktisch das ganze Magnesiumkarbonat zersetzt. Die erhaltenen Proben wurden unter Vermeidung mechanischer Zerkleinerung in noch heißem Zustand in Glasröhrchen eingeschmolzen, nach der Abkühlung in Toluol aufgeschlämmt und durch zehn Minuten zur Desaggregation mit Ultraschall von 330 kHz behandelt. Nach dem Absitzen der gröberen Anteile wurden sie auf Zaponlack aufgebracht und im Siemens-Elektronenmikroskop bei einer einheitlichen Vergrößerung von 7300 : 1 aufgenommen*).

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop sind in den nachfolgenden Abbildungen wiedergegeben und erläutert.

*) Wir danken an dieser Stelle Herrn Dr. Theod. Marx von der ehem. I. G. Farbenindustrie A. G., Bitterfeld, für die freundliche Unterstützung bei der Herstellung der übermikroskopischen Aufnahmen.

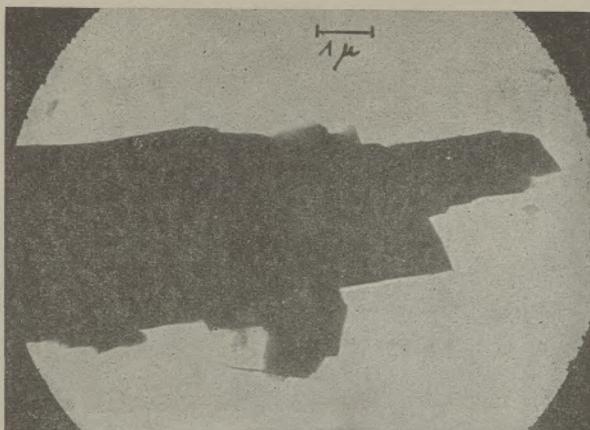


Abb. 1 Rohmagnesit

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

Die natürlichen Rhomboeder-Spaltwinkel sind teilweise erkennbar. Trotz der Beschallung findet sich kein Feinstkorn vor.

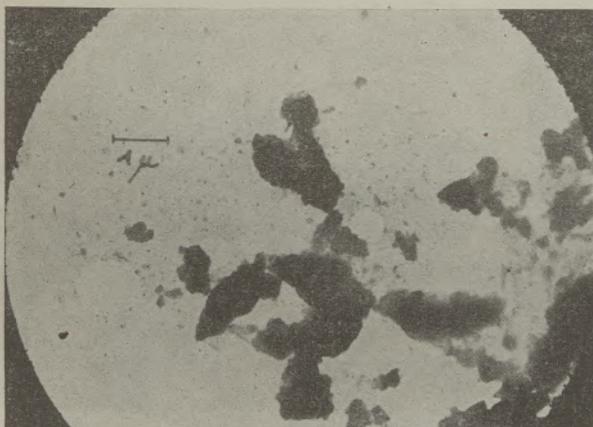


Abb. 2

Glühtemperatur: 400 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert



Abb. 3

Glühtemperatur: 400 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Nicht dispergiert

Präparat entspricht Nr. 2

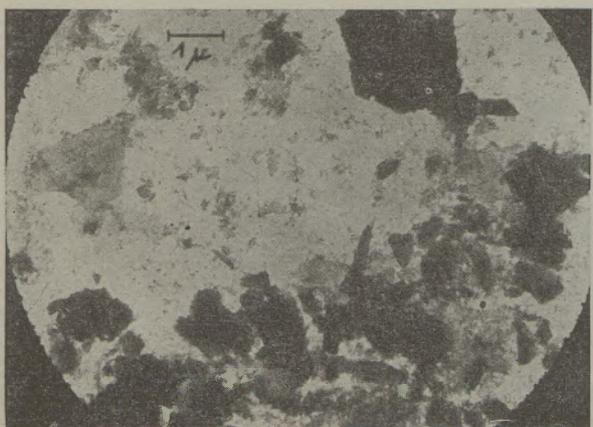


Abb. 4

Glühtemperatur: 450 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

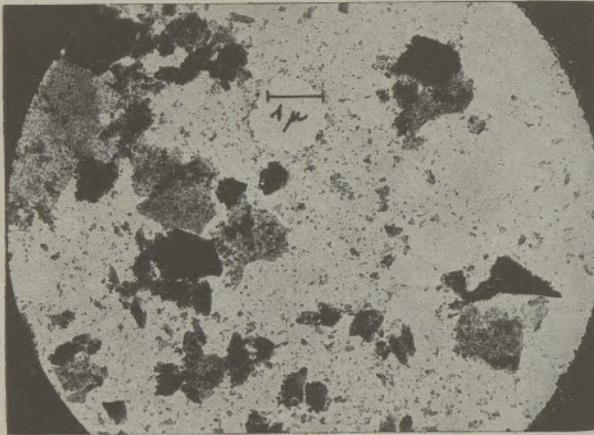


Abb. 5

Glühtemperatur: 550 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

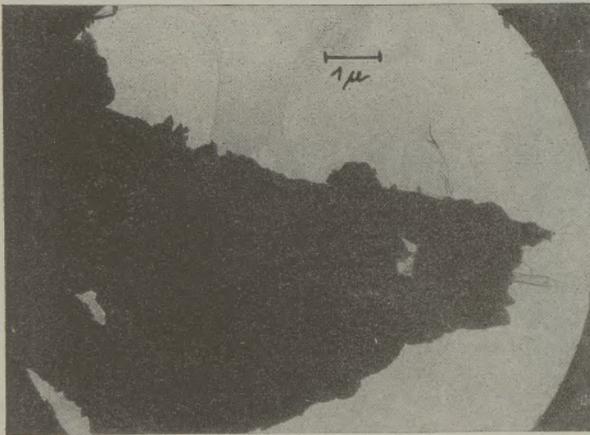


Abb. 6

Glühtemperatur: 550 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Nicht dispergiert

Präparat entspricht Nr. 5



Abb. 7

Glühtemperatur: 600 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

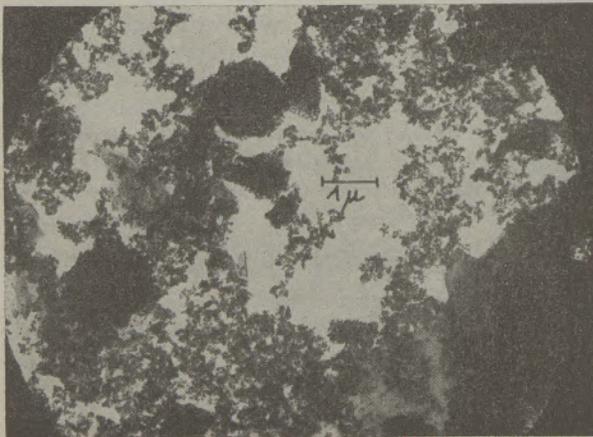


Abb. 8

Glühtemperatur: 700 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

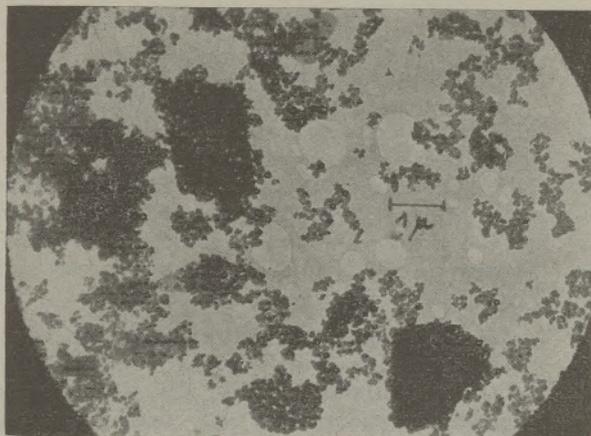


Abb. 9

Glühtemperatur: 800 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

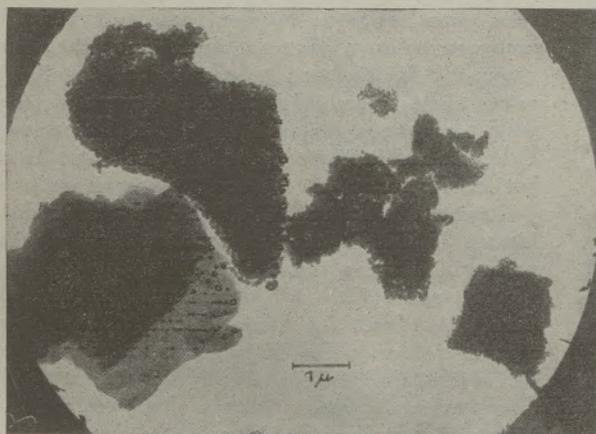


Abb. 10

Glühtemperatur: 800 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Nicht dispergiert

Präparat entspricht Nr. 9



Abb. 11

Glühtemperatur: 900 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert



Abb. 12

Glühtemperatur: 1000 Grad

Dauer: 3 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

Der Rohmagnesit (Abb. 1) besteht aus unregelmäßig geformten, scharfkantig begrenzten Teilchen mit einem Durchmesser von 1 bis 3 μ . Schon bei 400° (Abb. 2) tritt neben diesen Teilchen ein Feinkorn von zirka 0,01 bis 0,07 μ Durchmesser auf. Dieses Feinkorn zeigt bei weiterer Steigerung der Brenntemperatur bis auf 800° zunehmende Kornvergrößerung und erreicht bei dieser Temperatur einen Durchmesser von 0,08 bis 0,15 μ . Von 900° an fehlt das Feinkorn und gleichzeitig runden sich die bisher scharfen Ecken der groben Teilchen ab, was bei 1000° (Abb. 12) noch deutlicher wird. Um zu prüfen, ob das Feinkorn der Originalprobe erst durch die Behandlung mit Ultraschall von den groben Körnern abgespalten wird, wurden Vergleichsaufnahmen ohne Beschallung gemacht. Wie die Abb. 3, 6 und 10 zeigen, fehlen bei nicht beschallten Proben die feinen Einzelteilchen, woraus sich ergibt, daß diese kolloide Strukturelemente des groben Kornes im Sinne der Smekalschen Auffassung über die Mosaikstruktur der Realkristalle sind. Wir fassen daher die morphologischen Änderungen, die sich beim Brand von $MgCO_3$ einstellen, wie folgt auf:

Durch die Abgabe des CO_2 aus dem $MgCO_3$ -Gitter geht dieses in MgO -Gitterblöcke über, aber die Schwingungsamplituden dieser Mosaikblöcke erreichen besonders bei niedrigeren Temperaturen (bis etwa 900°) noch keine genügende Größe, um aus dem Karbonatmosaik herauszuschwingen, das heißt, das gebildete Oxyd bildet bei diesen Temperaturen im elektronenoptischen Maßstab eine Pseudomorphose nach seiner Muttersubstanz. Selbstverständlich führt diese Umlagerung der Gitterblöcke zu einer Verminderung der Gesamtfestigkeit im Mosaikverband und zu Lockerstellen. Diese Festigkeitsverminderung ist so weitreichend, daß durch Ultraschall Bruchstücke aus der Oberfläche der Proben abgespalten werden. Diese abgespaltenen Mosaikbruchstücke stellen offenbar das Feinkorn unserer Bilder dar. Smekal berechnet in seiner Arbeit über die Größenordnung der ideal gebauten Gitterbereiche in Realkristallen eine Dimension von 0,01 μ . Es ist daher denkbar, daß die kleinsten beobachteten Teilchen (siehe Abb. 2) einzelne Gitterblöcke im Sinne von Smekal sind*).

Mit steigender Temperatur unterliegt das neu gebildete MgO zunehmender Sammelkristallisation und Hand in Hand damit erfolgt eine Vergrößerung der Poren, bis sie schließlich übermikroskopisch sichtbar werden (Abb. 9).

Das Porenwachstum erfolgt dabei ebenso gesetzmäßig wie das Kristallkornwachstum: je nach der gewählten Temperatur sind die Amplituden der Wärmeschwingungen, die von den Mosaikblöcken ausgeführt werden, verschieden groß; es ist daher einzusehen, daß diese Wärmeschwingungen nur immer zu bestimmten Kristallkorngrößen führen können und eine weitere Vereinigung zu noch größeren Blöcken höch-

*) Wir haben mit Absicht alle unsere Aufnahmen mit einer einheitlichen Vergrößerung von 7300:1 gemacht, um sie untereinander besser vergleichen zu können. Diese Vergrößerung ist für die Abbildung der feinsten von uns beobachteten Teilchen kaum mehr zureichend.

stens zufällig, aber nie durchgreifend, erfolgen wird; dies zeigen die Mikroaufnahmen sehr gut. Da die Kornverteilung a priori eine zufällige ist, kann nicht erwartet werden, daß sich um einen Kern herum nach und nach immer mehr Mosaik anlagern und so ein porenfreies neues Kristallkorn liefern; durch die zufällige Bildung vieler „Kerne“ entstehen ebenso viele neue größere Kristallite und daher auch vorübergehend immer größere Poren; durch örtliche Erhitzung am Präparat durch Elektronenbeschuß konnte dieser Vorgang direkt beobachtet werden.

Die Behandlung mit Ultraschall kann daher nicht die Ursache für diese Porosität, die bei 800° C ihr sichtbares Maximum erreicht, sein, denn die nicht beschallten Teilchen zeigen die Erscheinung genau so wie die beschallten (Abb. 10). Infolge der Auflockerung wird man erwarten können, daß eine Dichtebestimmung an solchem Material dann eine scheinbare Verringerung der Dichte ergeben wird, wenn die Bestimmung nicht unter solchen Bedingungen durchgeführt wird, daß auch die Erfüllung der Mikroporen mit Pyknometerflüssigkeit gewährleistet ist. Tatsächlich hat F. Hartmann (1) eine mit dieser Annahme übereinstimmende Kurve über den Dichteverlauf von erhitzten $MgCO_3$ -Präparaten veröffentlicht, wobei sogar noch ein Abstieg unter den Wert für $MgCO_3$ beobachtet wurde (Abb. 13). Führt man die Pyknometerflüssigkeit durch isotherme Kondensation vorsichtig so ein, daß auch die Mikroporen mit der Flüssigkeit (im Berichtsfall Toluol) erfüllt werden, so erhält man eine Kurve, die einen stetigen Übergang zwischen der Dichte des Rohmagnesits und der des Periklas entsprechend dem Dissoziationsgrad darstellt (Abb. 14). In Übereinstimmung mit diesem Befund steht auch der Verlauf der Röntgendiffraktion, auf die in einer späteren Arbeit zurückgekommen werden wird.

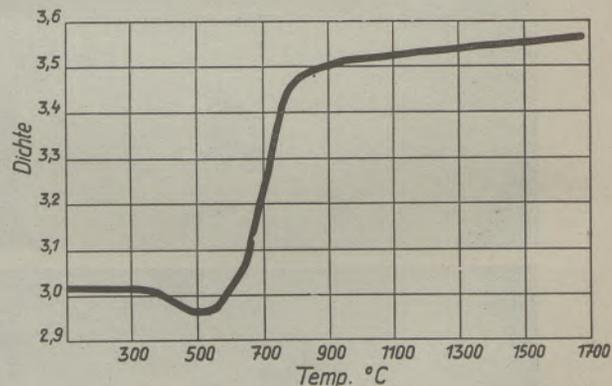


Abb. 13.

Dichteänderung von $MgCO_3$ beim Übergang in MgO in Abhängigkeit von der Brenntemperatur nach F. Hartmann.

Während bei 800° der Zusammenhang der rekristallisierten Teilchen noch immer so gering ist, daß sie durch Ultraschall dispergiert werden, vereinigen sie sich durch Erhitzen auf 900° bereits so weit, daß sie

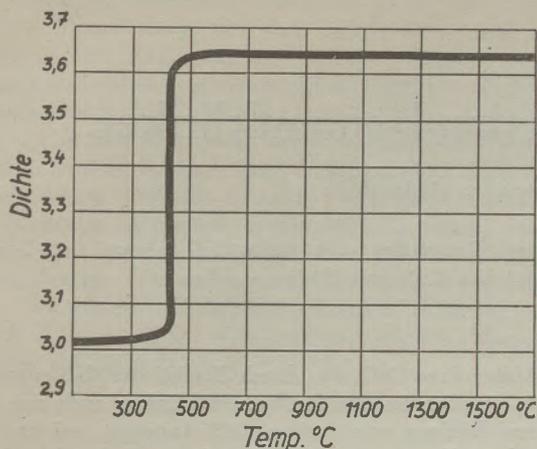


Abb. 14.

Dichteänderung von $MgCO_3$ beim Übergang in MgO
Abhängigkeit von der Brenntemperatur nach
Bestimmungen des Verfassers.

auf diese Weise nicht mehr voneinander getrennt werden können, wobei auch die Porosität sichtbar schwindet.

Auch die Umrise werden weicher, so daß man bei 900° den Beginn eines Sintervorganges feststellen kann, der bei 1000° trotz der kurzen Erhitzungszeit von nur drei Stunden bereits sehr weit fortgeschritten ist. Die Abbildung höher erhitzter Proben im gleichen Maßstab ist wegen der zunehmenden Kornvergrößerung dann nicht mehr möglich gewesen.

In diesem Zusammenhang sei zur Stütze unserer Auffassung über die strukturellen Änderungen darauf verwiesen, daß in keinem Falle die sonst bekannten Formen des Magnesiumoxyds, wie sie zum Beispiel von M. v. Ardenne und D. Beischer (2) veröffentlicht wurden, beobachtet werden konnten. Die Präparate der genannten Autoren (MgO -Rauch aus verbranntem Mg -Metall) hatten bei ihrer Entstehung ganz andere Rekristallisationsbedingungen zur Verfügung. Es ist selbstverständlich, daß das bei 1000° behandelte Präparat im makroskopischen Sinne noch keineswegs als „Sintermagnesit“ anzusprechen ist, obwohl auf Grund

der Dichtebestimmung bereits bei 700° die volle Dichte des Periklas (3,62) erreicht wurde. Selbst wenn man die Glühzeiten wesentlich über die gewählten hinaus verlängern würde, wäre ein nennenswertes Anwachsen des mittleren Korndurchmessers nicht mehr zu erwarten, da die Schwingungsamplituden zur Synthese makroskopischer Gebilde nicht ausreichen. Inwieweit hier die Ferrite auf die Ausbildung größerer Aggregate Einfluß nehmen, kann auf Grund der übermikroskopischen Untersuchungen an diesem eisenarmen Magnesit nicht entschieden werden.

Durch die außerordentliche Oberflächenvergrößerung des aus $MgCO_3$ durch Dissoziation bei tiefen Temperaturen sich bildenden MgO wird die Entstehung jenes reaktionsfähigen Übergangszustandes erklärlich, von dem die Technik seit Jahren in Form des sogenannten kautisch gebrannten Magnesits Gebrauch macht. Über den Zusammenhang zwischen der Oberflächenentwicklung und der Reaktionsfähigkeit wird in einer weiteren Arbeit ausführlich berichtet werden.

Zusammenfassung:

Die übermikroskopischen Untersuchungen von Präparaten, die aus natürlichem $MgCO_3$ durch Glühbehandlung bei Temperaturen zwischen 400 und 1000° gewonnen wurden, lassen erkennen, daß durch den Austritt des Kohlendioxyds aus dem Karbonatgitter ultramikroskopisch kleine MgO -Teilchen entstehen, die pseudomorph nach ihrer Muttersubstanz auftreten und bei zunächst nur losem Zusammenhang mit steigender Temperatur zu immer größeren sekundären Aggregaten von großer Porosität zusammenwachsen. Die ersten Anzeichen eines Sintervorganges unter starker Verminderung der Porosität wurden schon bei 900° , ein deutliches Sintern bei 1000° beobachtet, wobei aber der Korndurchmesser des Sekundärkorns noch kaum über 5μ hinausgeht. Die weitere Agglomerierung bis zu makroskopischen Dimensionen tritt dann, abhängig von der Zusammensetzung, erst bei höheren Temperaturen ein.

Literaturnachweis

- 1) F. Hartmann, Ber. Deutsch. keram. Ges. 11 (1930), 52.
- 2) M. v. Ardenne u. D. Beischer, Ztschr. Elektrochem. 46, (1940), 270.

Über das freie CaO im Portlandzementklinker.

Von F. Trojer und K. Konopicky, Radenthein

(Verfolgung des C_3S -Zerfalles im Anschliff mittels Anlaufätzung. Unterteilung des freien CaO in zwei CaO-Generationen und ihre Beziehungen zur chemischen Bestimmung des freien CaO nach Emley.)

Der Portlandzementklinker hat in der Entwicklung seines Aufbaues heute einen gewissen Abschluß erreicht und besteht entsprechend der chemischen Zusammensetzung und den üblichen Brennbedingungen im wesentlichen aus den folgenden Mineralkomponenten:

Trikalziumsilikat = $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 = C_3S$,

Dikalziumsilikat = $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 = C_2S$ der α - und β -Form,

Trikalziumaluminat = $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = C_3A$,

Brownmillerit = $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = C_4AF$ und Kalziumoxyd = CaO .

Als untergeordnete Klinkerkomponenten wären noch zu nennen:

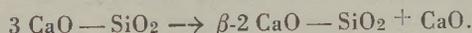
12-Kalzium-7-Aluminat = $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3 = C_{12}A_7$ (1),

Periklas = MgO ,

Kalziumsulfid = CaS und neben

Glas wechselnder Zusammensetzung meist Spuren von Alkaliträgern, wovon vielleicht die Verbindung $8 \text{ CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (2) erwähnenswert wäre.

Von allen Mineralkomponenten ist das C_3S im Portlandzement am stärksten vertreten, daher auch der Hauptträger des Abbindevorganges und maßgebend für die Festigkeitseigenschaften des erhärteten Betons. Nun hat aber das C_3S die Eigenschaft, nicht nur über 1900°C , sondern auch unter 1250°C zu zerfallen (2). Der Zerfall geht wie folgt vor sich:



Zur Veranschaulichung der Verhältnisse sei das System $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ in Abb. 1 angeführt.

Bekanntlich führt längeres Verweilen eines Portlandzementklinkers bei Temperaturen unter 1250°C zu einer Minderung der Qualität eben durch Zerfall des C_3S (4). An dieser Verschlechterung der Eigenschaften dürfte nun wohl das freiwerdende CaO wesentlicher beteiligt sein als das $\beta\text{-}C_2S$, zumal das $\beta\text{-}C_2S$ ebenfalls dieselben Abbindefestigkeiten wie C_3S allerdings aber erst nach Monaten erreicht (5).

Außer dem CaO , das durch Zerfall des C_3S entsteht, kann es aber im Portlandzementklinker auch zur primären Bildung von freiem CaO kommen, sei es, daß die Einstellung oder die Feinheit des Rohmehles oder die Brennbedingungen Anlaß dazu geben. Dieses CaO kristallisiert unter Vermittlung intermediärer oder eutektischer Schmelzen und wird mit CaO-I bezeichnet. Im Gegensatz hierzu ist das CaO , welches durch Zerfall des C_3S unter jeder eutektischer Temperatur, also im festen Zustand, entsteht, zur Unterscheidung vom CaO-I zweckmäßig mit CaO-II zu bezeichnen. In gleicher Weise kann man auch bei $\beta\text{-}C_2S$ unterscheiden zwischen $\beta\text{-}C_2S\text{-I}$, der primär im obigen Sinne sich bildenden, und $\beta\text{-}C_2S\text{-II}$, der sekundär über C_3S entstehenden Mineralkomponente.

Die gänzlich verschiedene Bildungsweise von CaO-I und CaO-II muß sich natürlich auch in der Struktur derselben erheblich ausdrücken, und da es deshalb nicht ausgeschlossen wäre, daß die beiden CaO -Arten sich auch gegenüber der Emley- bzw. Schläpfer-Bukowski-Methode der freien Kalkbestimmung (6), (7) „unterschiedlich verhalten“, war es angezeigt, den Zerfallsvorgang mikroskopisch zu verfolgen. B. Tavasci (9) teilte bereits einige mikroskopische Beobachtungen an zerfallendem C_3S mit. Seine Untersuchungen führte er an Anschliffen aus, wobei er sich der Anlaufätzung bediente. Nun hatte sich inzwischen $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ als besonders günstiges Ätzmittel zum Nachweis von C_3S erwiesen (10), (11). Das $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ färbt das C_3S in wenigen Sekunden intensiv je nach der kristallographischen Orientierung der Schliff-Flächen verschieden. Nicht jedoch wird das $\beta\text{-}C_2S$ gefärbt, so daß es damit leicht gelingt, C_3S vom $\beta\text{-}C_2S\text{-II}$ zu unterscheiden, was zur kontrastreichen Beobachtung der Zerfallserscheinung benützt werden kann. Mit destilliertem H_2O kann man nach B. Tavasci das CaO nachweisen. (Siehe hierzu die beigegefügte Zusammenfassung der Ätzdaten, die noch durch Angaben über Reflexion und Härte ergänzt ist.)

Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich nun ebenfalls auf Anschliffe eines Drehofenklinkers, der stark zur Ansatzbildung neigte. Die Klinkerkugeln selbst waren faust- bis kindskopfgroß.

Darin kristallisierte das C_3S meist eigengestaltig, im Auflicht in sechsseitigen oder polygonalen Querschnitten, wie man dies am besten nach Ätzung des C_3S oder der umhüllenden Mineralkomponenten erkennt. In der Abb. 2 zum Beispiel ist durch alkohol. $(\text{COOH})_2$ das umgebende C_3A dunkel gefärbt, wäh-

her üblichen Feinheit des Analysenpulvers von < 0.06 mm (10.000-Maschen, DIN 1171) durch die Emley- oder Schläpfer-Bukowski-Methode bestenfalls das CaO-I zur Gänze erfaßt werden kann. Um auch das CaO-II quantitativ mitzubestimmen, wäre es erforderlich, das Analysenpulver auf mindestens $< 10 \mu$ zu mahlen. Es ist nämlich sehr wohl denkbar, daß während des Abbindens des Betons erhebliche Teile des CaO-II erst aufgeschlossen und dadurch wirksam werden. Bei der analytischen Bestimmung ist es aber geradezu wesentlich, daß das C_2S , bzw. C_3S nicht angegriffen wird, um nicht auch deren CaO-Gehalte mitzubestimmen.

Neben CaO-II bildet sich beim Zerfall des C_3S auch β - C_2S -II, welches sich offenbar zwischen den CaO-II-Teilchen befinden muß. β - C_2S wird durch alkohol. HNO_3 gefärbt. Auch hier verfärbt sich, wie man aus der Abb. 6 entnehmen kann, das fein verwachsene β - C_2S -II, allerdings gleichzeitig damit aber auch das C_3S . Daß durch die alkohol. HNO_3 sich jetzt alle drei Bestandteile, das CaO-II, das β - C_2S -II und das C_3S färben, ist günstig. Man kann nämlich durch Vergleich der Abb. 5 und 6 nun folgende Feststellung machen:

1. Das CaO-II und β - C_2S -II ergeben mit den C_3S -Resten die ehemalige Kristallform des im Drehofen gebildeten, also anfänglich unzersetzten C_3S wieder. Sehr deutlich heben sich aus dem Schliffbild die dunkel gefärbten polygonalen Querschnitte ab, auf die eingangs bei den Abb. 2 und 3 hingewiesen wurde. Sie können im extremen Fall ausschließlich aus CaO-II + β - C_2S -II, also aus Pseudomorphosen dieser Zerfallsprodukte nach C_3S bestehen.

2. Die Zersetzung des C_3S nimmt ihren Ausgang von der Kristalloberfläche, siehe auch die Abb. 2 und 3. Zur Oberfläche zählen natürlich auch Sprünge und Spaltrisse des C_3S , wie dies in ausgezeichneter Weise auch an C_3S -Kristallen von Siemens-Martin-Schlacken nachgewiesen werden konnte (10).

An der Bilderreihe 4 bis 6 ließe sich aber schwer überblicken, wieviel des C_3S sich in CaO-II + β - C_2S -II umsetzte. Das erwähnte $(NH_4)_2S$ ermöglicht diesen Überblick. Man geht am besten wieder vom ungeätzten Schliff aus. In der Abb. 7 ist allerdings das CaO-I und CaO-II beim Polieren durch etwas feuchten Alkohol leicht gefärbt. Überlagert man diese leichte CaO-Ätzung durch eine solche mittels $(NH_4)_2S$, Abb. 8, so verfärbt sich jetzt das mit dem CaO-II feinst verwachsene β - C_2S -II nicht, sondern der übriggebliebene C_3S -Rest. Selbstverständlich weisen die C_3S -Reste nicht mehr die ursprünglich polygonalen Kristallbegrenzungen auf, diese werden aber sofort wieder sichtbar, wenn man dieselbe Schliffstelle mit einer weiteren Ätzung mittels alkohol. HNO_3 überlagert, wie dies nach Abb. 9 geschehen ist.

Jetzt kann man nun durch Vergleich der Abbildungen 8 und 9 leicht abschätzen, wieviel des ursprünglichen C_3S in CaO-II + β - C_2S -II zerfiel. Der Abb. 8 und 9 nach sind etwa 50% des C_3S zerfallen. Auch die Abbildungen 2, 3, 5 und 6 lassen bei ge-

nauerer Betrachtung diese Schätzung als richtig erscheinen. Nimmt man aus den bisher beschriebenen und den weiteren Abbildungen den ursprünglichen C_3S -Gehalt des Klinkers zu 50%, also aus Sicherheitsgründen absichtlich zu niedrig an, so werden, wenn sich die Hälfte des C_3S zersetzt, etwa 6% CaO-II frei. Diese 6% CaO-II zusammen mit dem CaO-I ergeben den wirklichen Gehalt an freiem CaO!

Es war von größtem Interesse, festzustellen, wieviel von dem wirklichen Gehalt an freiem CaO auch chemisch sich nachweisen läßt. Hierzu wurde eine größere Klinkermenge derselben Erzeugung nach entsprechender Zerkleinerung und Teilung auf unter 0.06 mm verarbeitet und nach der modifizierten Emley-Methode (Glyzerin, Benzoesäure) (8) auf freies CaO untersucht. Der Klinker enthielt 0.25% bestimmbares freies CaO. Der auffallend niedrige Wert ließ es angebracht erscheinen, das Schliffstück selbst zur chemischen Bestimmung des freien CaO zu verwenden. Nun war die Probe aber anfänglich mit Wasser und Schmirgel grob vorgeschliffen worden, ehe trocken- und schließlich mit absolutem Alkohol fertiggeschliffen und poliert wurde. Bevor die Probe also zerkleinert werden sollte, mußte wenigstens die sicher hydratisierte Oberfläche trocken abgeschliffen werden. Gleichwohl konnten dabei die Klüfte des Schliffes, in die ebenfalls kapillar Wasser eingedrungen sein mußte, nicht erfaßt werden. Somit war zu rechnen, daß der bestimmbare freie CaO-Gehalt hier natürlich durch $Ca(OH)_2$ höher ausfallen würde. Die Emley-Methode ergab 1.45% freies CaO. Abgesehen von den aus den gerade erwähnten Gründen zu hohem Ergebnis ist dieser Wert aber noch immer bedeutend niedriger als allein der mikroskopisch festgestellte CaO-II-Gehalt.

Es darf daher wohl als gesichert angesehen werden, daß sich das durch Zerfall des C_3S entstehende CaO-II analytisch nur zu einem Bruchteil erfassen läßt.

Der Vollständigkeit halber muß noch erwähnt werden, daß der Klinker zahllose im Dünnschliff gut sichtbare Graphiteinlagerungen enthält, die von unverbrannter Kohle stammen. Die Graphitschuppen sind so zahlreich, daß sie den Klinker sogar etwas dunkler färben und wohlgezeichnete Lagen bilden. Oberflächlich ist der Graphit ausgebrannt.

Dieser Graphit scheint im vorliegenden Falle der Zersetzung des C_3S eine bedeutende Rolle zu spielen. Vermutlich wird durch die oberflächliche Verbrennung des Graphits in der Kühltrommel die Abkühlung im Kern der Klinker-Granalie verzögert, und zwar wahrscheinlich in dem kritischen Temperaturbereich unter 1250°. Der Unterschied des Klinkeraufbaues an der rasch gekühlten Oberfläche und aus dem langsam erkaltenden Kern ist aus Abb. 10 und 11 deutlich zu erkennen.

Zusammenfassung:

1. Beim Zerfall des C_3S unter 1250° C bilden sich β - C_2S -II und CaO-II. Diese Zerfallsprodukte sind, da sie sich in festem Zustande bilden, bedeutend feinkörniger als primär unter Vermittlung eutektischer Schmelzen sich bildendes β - C_2S -I und CaO-I.

2. Mit Hilfe des Ätzmittels $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lassen sich die C_3S -Zerfallsreste vom neugebildeten $\beta\text{-C}_2\text{S-II}$ unterscheiden. Mittels H_2O wird das CaO-I und CaO-II sichtbar, so daß deren Strukturunterschiede beobachtet werden können. Durch alkohol. HNO_3 lassen sich die Pseudomorphosen von $\beta\text{-C}_2\text{S-II} + \text{CaO-II}$ und damit der ursprüngliche Anteil an C_3S nachweisen.

3. An einem Klinkerbeispiel wird festgestellt, daß von dem durch Zerfall freigesetzten CaO-II höchstens ein Bruchteil nach der Emley-Methode bestimm-

bar ist. Grund: Die vorgeschriebene Feinheit des Analysenpulvers ist zu gering.

4. Mit Hilfe der Anlaufätzung gelingt aber die quantitative Bestimmung der Summe $\text{CaO-I} + \text{CaO-II}$ entweder durch Auszählen des Schliffes nach den beiden CaO-Genera-tionen oder durch Feststellung des Anteiles an CaO-I und an zerfallenem C_3S gegenüber noch erhaltenem C_3S . Der letztere Weg wurde bei der vorliegenden Untersuchung besprochen.

5. Die Zersetzung des C_3S unterblieb an der Klinkeroberfläche infolge rascherer Kühlung derselben.

Erläuterungen zu den Mikroaufnahmen.

Es werden nur Bilder von „Anschliffen“ gebracht. Bei der Ätzung mit den am Schluß angegebenen Lösungen entstehen auf bestimmten Mineralien Niederschläge, die das auffallende Licht zur Interferenz veranlassen und dadurch die geätzten Minerale „verfärben“. Da die Farben in der Schwarz-Weiß-Photographie nur in Helligkeitsunterschieden zum Ausdruck kommen, war es notwendig, bei der Ätzung auf die Farbenempfindlichkeit des Negativmaterials Rücksicht zu nehmen. Da mit der Ätzdauer die Niederschläge in ihrer Dicke zunehmen, durchwandern die Interferenzfarben eine Skala etwa der folgenden Art: hellbraun, dunkelbraun, blau, dunkelblau, grün, hellgrün, gelb, rot usw. Die Farben erster Ordnung sind kontrastreicher. Man fängt also die Ätzung so ab, daß die erzielten Farben auf den Bildern die intensivste Schwärzung ergeben. Werden zwei Minerale von ein und demselben Ätzmittel gefärbt, so sind dabei die Ätzgeschwindigkeiten meist verschieden. Man kann dadurch wieder dieselben Bedingungen berücksichtigen und dabei zum Beispiel an C_2S und C_3S gleichzeitig verschiedene Farben erzielen, die in der Photographie verschiedene Helligkeiten geben. Ein Beispiel hierfür wäre die Abb. 11.

Sämtliche Aufnahmen wurden mit dem Panphot der Firma E. Leitz, Wetzlar, gemacht.

(250 ×)



Abb. 2

Abb. 2. (250×). Mineralparagenese: C_3S , zerfallenes $\text{C}_3\text{S} = \beta\text{-C}_2\text{S-II} + \text{CaO-II}$, C_3A und wenig C_4AF . Geätzt mit alkohol. $(\text{COOH})_2$.

C_3S hellgrau, in sechseckigen Querschnitten, C_3A schwarz als Zwischenmasse, C_4AF in einzelnen hellweißen, gedrungenen Individuen, besonders in der rechten Bildhälfte.

(500 ×)



Abb. 3

Abb. 3. (500×). Mineralparagenese: CaO-I , C_3S , zerfallenes $\text{C}_3\text{S} = \beta\text{-C}_2\text{S-II} + \text{CaO-II}$, C_4AF , C_3A und MgO . Geätzt mit alkohol. HNO_3 .

Das CaO-I in runden primären Kristallen ist schwarz (linke obere Bildhälfte), C_3S dunkel, in polygonalen Querschnitten, C_3A lichtgrau, ungefärbt mit ebenso ungefärbten eutektischem Periklas (rechte untere Ecke). In der rechten oberen Bildecke ein Periklasskelett. C_4AF hellweiß.

(500 ×)



Abb. 4

Abb. 4. (500×). Mineralparagenese: CaO-I, C₃S, zerfallenes C₃S = β-C₂S-II + CaO-II, C₃A, C₄AF, MgO. Ungeätzt.

Große kugel- und eiförmige primäre CaO-I-Kristalle. Das C₃S-Zerfallsprodukt, C₃S und C₃A, sind gleichmäßig grau und ohne Ätzung voneinander nicht zu unterscheiden. C₄AF weiß, rechts oben zwei harte Periklaskristalle.

(500 ×)



Abb. 5

Abb. 5. (500×). Dieselbe Schliffstelle wie in Abb. 4. Geätzt mit destilliertem H₂O.

Das primäre CaO-I (große Kugeln) und das sekundäre CaO-II (< 1 μ) sind jetzt schwarz. Ganz leicht wurde C₃A gefärbt.

(500 ×)



Abb. 6

Abb. 6. (500×). Dieselbe Schliffstelle wie in Abb. 4. H₂O-Ätzung überlagert durch eine Ätzung mit alkohol. HNO₃.

Das CaO-I ist jetzt sehr tief herausgelöst und weist zahllose Innenreflexe auf. Da C₂S und C₃S von alkohol. HNO₃ angegriffen werden, sind jetzt C₃S und dessen Zerfallsprodukte schwarz und lassen ihre ursprünglichen, meist sechsseitigen Kristallquerschnitte erkennen. Ungefärbt verblieben C₃A (grau), C₄AF (weiß) und MgO (hellgrau, rechts oben). Durch Vergleich mit den Abb. 3 und 4 kann man jetzt in Abb. 3 die dem C₃S und dem C₃A angehörenden Stellen leicht auffinden.

(500 ×)



Abb. 7

Abb. 7. (500×). Mineralparagenese: CaO-I, C₃S, zerfallenes C₃S = β-C₂S-II + CaO-II.

Durch etwas „feuchten“ Alkohol erscheint das CaO-I (links) und das CaO-II leicht gefärbt. C₃S und C₃A lichtgrau, C₄AF weiß.

(500 ×)



Abb. 8

Abb. 8. (500×). Dieselbe Schliffstelle wie in Abb. 7.

Die leichte H_2O -Ätzung (feuchter Alkohol) durch $(NH_4)_2S$ -Ätzung überlagert, C_3S und $CaO-I+CaO-II$ schwarz. Ungefärbt blieben C_2S-II (grau), C_3A (grau) und C_4AF (weiß).

(500 ×)



Abb. 9

Abb. 9. (500×). Dieselbe Schliffstelle wie in Abb. 7. Die H_2O - und $(NH_4)_2S$ -Ätzungen überlagert durch eine dritte Ätzung mit alkohol. HNO_3 .

Es sind jetzt schwarz: C_3S + zerfallenes C_3S , dadurch wird die ursprüngliche Kristallgestalt des C_3S sichtbar. Es blieben ungefärbt die wenigen grauen Stellen von C_3A und das weiße C_4AF . Durch Vergleich mit Abb. 8 sieht man, daß etwa die Hälfte des C_3S zerfiel.

(250 ×)



Abb. 10

Abb. 10. (250×). Mineralparagenese: C_3S , C_4AF und C_3A . Schliffbild etwa 1 mm unter der Klinkeroberfläche. Geätzt mit alkohol. $(COOH)_2$.

Das graue, ungefärbte C_3S zeigt keine Spur einer Zersetzung. C_3A schwarz, C_4AF leicht tafelig und weiß.

(500 ×)



Abb. 11

Abb. 11. (500×). Mineralparagenese: C_3S , $\beta-C_2S-I$, C_4AF , C_3A+MgO . Schliffbild etwa 2 mm unter der Klinkeroberfläche. Geätzt mit alkohol. HNO_3 .

C_3S dunkelgrau, ohne Zersetzungserscheinungen, jedoch durch die eutektische Schmelze unter Neubildung von $\beta-C_2S-I$ leicht korrodiert. $\beta-C_2S-I$ im Bilde als „schwarze“ Kugeln, das C_3S umlagernd. C_4AF weiß, C_3A grau, ungeätzt mit zahllosen hellen, feinsten eutektischen Periklasen ($< 1 \mu$, Relief). Die kleinen dunklen Punkte ($< 1 \mu$) sind möglicherweise geätztes eutektisches $\beta-C_2S-I$.

Zusammenfassung der Ätz-, Härte- und Reflexionsdaten.

Ätzung Mineral	Reflexion	Härte-	H ₂ O	alkohol. (COOH) ₂	alkohol. HNO ₃	(NH ₄) ₂ S	Reflexion	Schleifhärte in Alkohol
CaO			+++	—	+++++	+++	+++	+
C ₃ S			—	—	+++	++	++	++
α -, β -C ₂ S			—	—	++	×	++	++
C ₃ A			+	++	—	—	++	+
C ₄ AF			—	—	×	+	+++++	+++
MgO.			—	—	—	—	+++	+++++

Zeichenerklärung:

Zeichenerklärung:

+ gefärbt

× geätzt, aber nicht gefärbt

— ungeätzt.

Die Zahl der Zeichen gibt die Intensität der Ätzung, der Reflexion, bzw. Helligkeit im Auflicht und die Schleif-

härte an. So wird zum Beispiel C₃S von alkohol. HNO₃ stärker gefärbt als α - und β -C₂S, desgleichen ist C₄AF im Auflicht heller als CaO, bzw. MgO bedeutend härter als die übrigen Mineralkomponenten des Portlandzementklinkers. Nähere Angaben über die Zusammensetzung der Ätzmittel siehe (10) und (11).

Literaturnachweis

- 1) A. Büsser und W. Eitel, Zeitschrift f. Kristall (1936), 175—188.
- 2) L. T. Brownmiller und R. H. Bogue, Amer. Journ. of Sci. (1932), 501—524.
- 3) W. Eitel, Zeitschrift f. angew. Miner. (1938), 271 ff.
- 4) W. Eitel, Physik. Chemie der Silikate (1941), 729.
- 5) R. H. Bogue und W. Lerch, Ind. Engin. Chem. (1934), 837 ff.
- 6) Trans. Amer. Ceram. Soc. (1915), 720—726.
- 7) Eidgenöss. Materialprüfungsamt Labor. Ber. 63 (1933).
- 8) Handbuch für das Eisenhüttenlab., Bd. 1 (1939), 163—165.
- 9) B. Tavasci, Giornale di Chimica Industr. ed Applicata (1934), 538—552.
- 10) F. Trojer, Berg- und Hüttenmänn. Monatshefte (1947), 1/3.
- 11) K. Konopicky und F. Trojer, Radex-Rundschau (1947), 1/2.